

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143705

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/58

C01G 45/12

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-322150

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

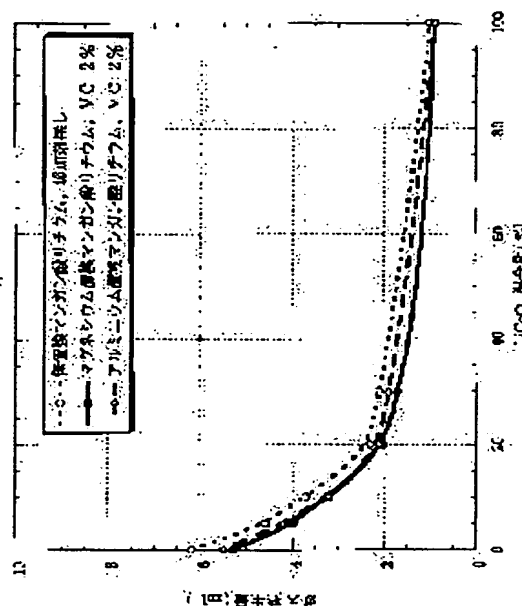
(72)Inventor : IMACHI NAOKI
WATANABE HIROSHI
UBUKAWA SATOSHI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery, which controls a self-discharging to thereby exhibit excellent discharging and high temperature- preserving characteristics even when using lithium manganate as the main positive electrode material, and has high discharging voltage as well as an improved safety by virtue of high energy density.

SOLUTION: A non-aqueous electrolyte secondary battery of the present invention includes a positive electrode in which lithium cobaltate is added to, and mixed with a spinel lithium manganate whose crystalline lattices were partially substituted with magnesium or aluminum. Also, the battery contains vinylene carbonate in a non-aqueous electrolyte. In this case, the addition and mixing are preferably effected in such a manner that a condition of $0.05 \leq B/(A+B) < 0.3$ is satisfied, where A denotes a mass of the spinel-type lithium manganate and B denotes a mass of the lithium cobaltate is B.



LEGAL STATUS

' [Date of request for examination]	01.10.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the nonaqueous-electrolyte rechargeable battery characterized by to have been the nonaqueous-electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which uses as the main positive active material the negative electrode and the spinel mold manganic-acid lithium which consist of a negative-electrode active material in which the insertion and the desorption from a lithium ion are possible, and the electrolyte containing a non-aqueous solvent, and to contain vinylene carbonate in said non-aqueous solvent while the cobalt acid lithium was added and mixed and equipped with said positive electrode the spinel mold manganic-acid lithium with which a part of crystal lattice was permuted with magnesium or aluminum.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by being added and mixed so that it may become the range of $0.05 \leq B/(A+B) < 0.3$, when said a part of crystal lattice sets to A mass of the spinel mold manganic acid lithium permuted with magnesium or aluminum and it sets mass of said cobalt acid lithium to B.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery according to claim 1 characterized by being added and mixed so that it may become the range of $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$, when said a part of crystal lattice sets to A mass of the spinel mold manganic acid lithium permuted with magnesium or aluminum and it sets mass of said cobalt acid lithium to B.

[Claim 4] Said vinylene carbonate is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of claim 1 to claims 3 characterized by being 3% or less to the mass of all non-aqueous solvents.

[Claim 5] A general formula the spinel mold manganic acid lithium with which said a part of crystal lattice was permuted with magnesium or aluminum $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_2\text{YMZO}_4$ (However, M is Mg or aluminum and is $0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62$) - $0.15 \leq X \leq 0.15$ -- it is -- $Y \leq 0.5$ -- it is -- $0 < Z \leq 0.1$ [and] -- it is -- a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of claim 1 to claims 4 characterized by what is expressed.

[Claim 6] The electrolyte containing said non-aqueous solvent is a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of claim 1 to claims 5 characterized by choosing from either the organic electrolytic solution or a solid polymer electrolyte.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the positive electrode which uses as the main positive active material the negative electrode and spinel mold manganic acid lithium which consist of a negative-electrode active material in which the insertion and desorption from a lithium ion are possible, and the electrolyte containing a non-aqueous solvent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years as a cell used for a portable electron, communication equipment, etc., such as a small video camera, a cellular phone, and a notebook computer A lithium ion is used as a negative-electrode active material for occlusion, the alloy which can be emitted, or a carbon material. A cobalt acid lithium (LiCoO_2), a nickel acid lithium (LiNiO_2), the nonaqueous electrolyte cell represented with the lithium ion battery which uses lithium content transition-metals oxide, such as a manganic acid lithium (LiMn_2O_4), as a positive-electrode ingredient -- a small light weight -- and it came to be put in practical use in high capacity as a cell in which charge and discharge are possible.

[0003] By the way, if it is in a nickel acid lithium (LiNiO_2) among the lithium content transition-metals oxide of the positive-electrode ingredient of the nonaqueous electrolyte cell mentioned above The serious problem of being inferior to a cobalt acid lithium (LiCoO_2) exists. while it has the description of being high capacity -- safety -- being efficient (for example, an overvoltage being large) -- Moreover, if it is in a manganic acid lithium (LiMn_2O_4) While the resource had the description of being abundant and cheap, since it had the fault that manganese itself dissolved at an elevated temperature with a low energy consistency, the serious problem of being inferior to a cobalt acid lithium (LiCoO_2) existed. For this reason, in current, it is in use to use a cobalt acid lithium (LiCoO_2) as lithium content transition-metals oxide.

[0004] however -- if this kind of nonaqueous electrolyte cell comes to be used to the application of large-sized devices, such as not only noncommercial small devices, such as a portable electron, communication equipment, etc., such as the latest small video camera, a cellular phone, and a notebook computer, but a hybrid car, -- a resource -- the manganic acid lithium (LiMn_2O_4) abundant in resource and cheap as an ingredient which replaces the cobalt acid lithium (LiCoO_2) which has a problem quantitatively came to attract attention. In order to be in such a background and to solve the low energy consistency of a manganic acid lithium (LiMn_2O_4), in JP,9-293538,A, the attempt in which it would improve by adding a cobalt acid lithium (LiCoO_2) or a nickel acid lithium (LiNiO_2) to a manganic acid lithium (LiMn_2O_4) was made.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was not enough even if it was the approach proposed in JP,9-293538,A. It faces improving the positive electrode which used the manganic acid lithium (LiMn 2O_4) as positive active material, and especially an important point is in an improvement of an elevated-temperature cycle property and a preservation property. Although many researches which stabilize the crystal structure by addition of a different-species element etc. are made about the elevated-temperature cycle property, the chromium used as an effective permutation element etc. is harmful matter, or when there are many additions of an alloying element, the problem of energy density falling is produced, and the present condition is having not yet found the practical remedy.

[0006] Moreover, about the preservation property, the manganic acid lithium (LiMn 2O_4) reacted easily with the electrolytic solution, and self-discharge was carried out, consequently gas was generated, and the problem of degrading a cell property was produced. When especially this phenomenon is made to save in the state of discharge, it appears notably. Moreover, manganese itself dissolves at the time of elevated-temperature preservation, the problem of generating a lot of gas is also produced, and the effective improvement means is not found.

[0007]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness] Then, even if it is made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and it uses a manganic acid lithium (LiMn 2O_4) as main positive active material, self-discharge is controlled, and it excels in a discharge preservation property and an elevated-temperature preservation property, and aims at the nonaqueous electrolyte rechargeable battery whose safety discharge operating potential was high, and energy density was high, and improved being obtained.

[0008] For this reason, he is trying for the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention to make vinylene carbonate (VC) contain in a non-aqueous solvent while a positive electrode is added and mixed and a cobalt acid lithium equips with it the spinel mold manganic acid lithium with which a part of crystal lattice was permuted with magnesium or aluminum. In order that a spinel mold manganic acid lithium may act as a strong oxidizer, it reacts with the electrolytic solution and an electrolyte salt, and generates a lot of gas. Thereby, while changing the configuration of a cell by the abnormalities in internal pressure, it generates a liquid spill etc. and not only the engine performance of a cell falls, but reduces the safety of a cell.

[0009] However, by permuting with magnesium or aluminum in a part of crystal lattice, the activity of a spinel mold manganic acid lithium is suppressed, and degradation and the generation of gas in elevated-temperature charge preservation can be reduced now. Moreover, since a cobalt acid lithium has the operation which controls a reaction with the electrolytic solution by adding and mixing a cobalt acid lithium, the amount of mixing follows on increasing, the amount of generation of gas and a voltage drop fall, and a capacity maintenance factor and a capacity recovery factor increase. And when vinylene carbonate (VC) is made to contain in a non-aqueous solvent, in order for this vinylene carbonate to form a decomposition coat mainly on a negative electrode and to make a reaction with nonaqueous electrolyte ease, it becomes possible to reduce the amount of generation of gas further. As these results, it excels in a discharge preservation property and an elevated-temperature preservation property, and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery whose safety discharge operating potential was high, and energy density was high, and improved comes to be obtained.

[0010] And since the amount of addition / mixing of a cobalt acid lithium follows on increasing and the operation as a buffer increases, as for the addition of a cobalt acid lithium, more than 0.05 (5 mass %) is desirable to the total mass of positive active material. Moreover, generally, since the discharge operating potential of a cobalt acid lithium was lower than a manganic acid lithium, when the cobalt acid lithium was added to the manganic acid lithium, it was thought that discharge

- operating potential fell from a manganic acid lithium independent, but since the direction of a cobalt acid lithium was excellent in electronic conductivity, discharge operating potential became [the direction which added and mixed this] high.

[0011] However, if many cobalt acid lithiums are added from 0.3 (30 mass %) to the total mass of positive active material, since the effect of a cobalt acid lithium independent will become large and a overcharge property will fall, as for the addition, it is desirable to add so that it may become under 0.3 (30 mass %). When a part of crystal lattice sets to A mass of the spinel mold manganic acid lithium permuted with magnesium or aluminum and it sets mass of a cobalt acid lithium to B after all, it is desirable to mix so that it may become the range of $0.05 \leq B/(A+B) < 0.3$, and it is good to add and mix so that it may be preferably set to $0.05 \leq B/(A+B) < 0.2$.

[0012] Moreover, although the addition of vinylene carbonate (VC) follows on increasing, the thickness of the decomposition coat formed on a negative electrode can increase, a reaction with nonaqueous electrolyte can be eased and the amount of generation of gas can be further reduced now, when an addition increases too much, the resistance component on the front face of a plate will increase. For this reason, it is necessary to regulate to an addition which serves as moderate thickness, and, as for vinylene carbonate, it is desirable that it is below 0.03 (3 mass %) to the mass of all non-aqueous solvents.

[0013] Furthermore Magnesium The capacity maintenance factor in the elevated temperature (60 degrees C) over the atomic ratio (Li+Mg) (/Mn or (Li+aluminum) /Mn) of the lithium, the magnesium or the lithium to the manganese of the spinel mold manganic acid lithium permuted with aluminum, and aluminum or by experiment When asked, the capacity maintenance factor at the time of an elevated temperature became large so that the atomic ratio became large, but even if the atomic ratio became larger than 0.62, the capacity maintenance factor in an elevated temperature did not become large any more. On the other hand, since the amount of positive-active-material specific volume became small as the atomic ratio became large, as for the upper limit of an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn or (Li+aluminum) /Mn), carrying out to 0.62 or less is desirable.

[0014] Moreover, if an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn or (Li+aluminum) /Mn) becomes small, the manganese dissolution in an elevated temperature becomes large, on a negative electrode, manganese will deposit and a surface state will get worse. For this reason, although vinylene carbonate electrolyzes by the negative-electrode side, a coat is formed on a negative electrode and the manganese dissolution is prevented by adding vinylene carbonate to the electrolytic solution, in the field where the manganese dissolution is larger, the effect of the dissolution of manganese appears more than the amount of coat formation on the negative electrode by vinylene carbonate strongly, and a capacity maintenance factor falls to it rapidly. This is considered that atomic ratios (Li+Mg) (/Mn or (Li+aluminum) /Mn) are the 0.54 neighborhoods. If the addition of vinylene carbonate increases, it will be thought that it shifts to a smaller value side, but since the bad influence by the increment in a vinylene carbonate addition is also produced, as for the lower limit of an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn or (Li+aluminum) /Mn), 0.54 or more are desirable. It is desirable to choose from the thing of a value to which an atomic ratio serves as relation of $0.54 \leq (Li+Mg)/(Mn) \leq 0.62$ from the above thing, and to use after all.

[0015] The positive electrode which added and mixed the cobalt acid lithium has the big description to it being not only applicable to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which used the organic electrolytic solution, but it being applicable to the nonaqueous electrolyte cell using a solid polymer electrolyte in the spinel mold manganic acid lithium permuted with the magnesium or aluminum of this invention. This produces a problem in respect of *****, if a solid polymer electrolyte is in the positive electrode which used independently the spinel mold manganic acid lithium permuted with magnesium or aluminum since viscosity was large as compared with the electrolytic solution. However, if it is in the spinel mold manganic acid lithium permuted with

' magnesium or aluminum at the positive electrode which added and mixed the cobalt acid lithium, since thickness of a positive electrode can be made thin, the point of ***** can be canceled. [0016] And the solid electrolyte made into gel as a giant-molecule solid electrolyte combining a polycarbonate system solid-state giant molecule, a polyacrylonitrile system solid-state giant molecule and the copolymer that consists of these two or more sorts or the giant molecule which constructed the bridge, the giant molecule chosen from a fluorine system solid-state giant molecule like polyvinylidene fluoride (PVdF), lithium salt, and the electrolytic solution is desirable.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Subsequently, the gestalt of operation of this invention is explained below.

1. The magnesium permutation spinel mold manganic-acid lithium expressed with positive-electrode $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ using the production (1) magnesium permutation spinel mold manganic-acid lithium of a positive electrode and the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 mixed so that it might become a predetermined mass ratio, and these filled up with the mixed powder which added and mixed the carbon electric-conduction agent and the graphite of optimum dose in mixed equipment (for example, Hosokawa Micron mechano fusion equipment (AM-15F)). Operated this for 10 minutes at per minute 1500 times of rotational frequencies (1500rpm), compression, the impact, and the shear operation were made to cause, and it mixed, and considered as mixed positive active material. By this mixing, a cobalt acid lithium will be in the condition of having contacted electrically, to a magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium. subsequently, this mixed positive active material -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate x using a magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0018] In addition, the magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, It is the mixing ratio (in addition) of 100:0 about the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 . What was mixed and produced is used as the positive-electrode plate x1. what this mixing ratio expresses a mass ratio and expresses a mass ratio altogether below -- carrying out -- Make into positive-electrode plate x2 what was mixed and produced with the mixing ratio of 95:5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 90:10 is used as the positive-electrode plate x3. What was mixed and produced with the mixing ratio of 80:20 was used as the positive-electrode plate x4, what was mixed and produced with the mixing ratio of 70:30 was used as the positive-electrode plate x5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 0:100 was used as the positive-electrode plate x6.

[0019] (2) The aluminum permutation spinel mold manganic-acid lithium expressed with positive-electrode $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ using an aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium and the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 were mixed so that it might become a predetermined mass ratio, and these were filled up with the mixed powder which added and mixed the carbon electric conduction agent and the graphite of optimum dose in mixed equipment (for example, Hosokawa Micron mechano fusion equipment (AM-15F)). Operated this for 10 minutes at per minute 1500 times of rotational frequencies (1500rpm), compression, the impact, and the shear operation were made to cause, and it mixed, and considered as mixed positive active material. By this mixing, a cobalt acid lithium will be in the condition of having contacted electrically, to an aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium. subsequently, this mixed positive active material -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture,

- and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate y using an aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0020] In addition, the aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, What mixed and produced the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 with the mixing ratio of 100:0 is used as the positive-electrode plate y1. Use as the positive-electrode plate y2 what was mixed and produced with the mixing ratio of 95:5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 90:10 is used as the positive-electrode plate y3. What was mixed and produced with the mixing ratio of 80:20 was used as the positive-electrode plate y4, what was mixed and produced with the mixing ratio of 70:30 was used as the positive-electrode plate y5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 0:100 was used as the positive-electrode plate y6.

[0021] (3) The spinel mold manganic acid lithium expressed with positive-electrode $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$ using a non-permuted spinel mold manganic acid lithium and the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 were mixed so that it might become a predetermined mass ratio, and these were filled up with the mixed powder which added and mixed the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose in mixed equipment (for example, Hosokawa Micron mechano fusion equipment (AM-15F)). Operated this for 10 minutes at per minute 1500 times of rotational frequencies (1500rpm), compression, the impact, and the shear operation were made to cause, and it mixed, and considered as mixed positive active material. By this mixing, a cobalt acid lithium will be in the condition of having contacted electrically, to a manganic acid lithium. subsequently, this mixed positive active material -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate z using a non-permuted spinel mold manganic acid lithium.

[0022] In addition, the spinel mold manganic acid lithium expressed with $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$, What mixed and produced the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 with the mixing ratio of 100:0 is used as the positive-electrode plate z1. Use as the positive-electrode plate z2 what was mixed and produced with the mixing ratio of 95:5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 90:10 is used as the positive-electrode plate z3. What was mixed and produced with the mixing ratio of 80:20 was used as the positive-electrode plate z4, what was mixed and produced with the mixing ratio of 70:30 was used as the positive-electrode plate z5, and what was mixed and produced with the mixing ratio of 0:100 was used as the positive-electrode plate z6.

[0023] 2. the negative-electrode active material and rubber system binder which may be inserted and desorbed from the production lithium ion of a negative electrode, and water -- mixing -- a negative electrode -- consider as a mixture. this negative electrode -- after plastering with a mixture both sides of the negative-electrode charge collector which consists of copper foil, it rolled out and considered as the negative-electrode plate. In addition, as a negative-electrode active material, the carbon system ingredient which may be inserted and desorbed from a lithium ion, for example, graphite, carbon black, corks, glassy carbon, carbon fibers, or these baking objects are suitable. Moreover, the oxide which may be inserted and desorbed from lithium ions, such as tin oxide and titanium oxide, may be used.

[0024] 3. 0.02 (2 mass %) addition of an one mol $[\text{Li}]$ 6 phosphorus-fluoride acid lithium (LiPF_6) and the vinylene carbonate (VC) was carried out with the mass ratio to all solvents as an electrolyte salt, and the electrolytic solution alpha was adjusted to the mixed solvent which mixed the electrolytic-solution ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) which added the adjustment (1) vinylene carbonate (VC) of the electrolytic solution so that it might be set to 3:7 by the volume ratio.

[0025] (2) The one mol [/.] 6 phosphorus-fluoride acid lithium (LiPF₆) was added to the mixed solvent mixed so that vinylene carbonate (VC) might be set to 3:7 by the volume ratio in electrolytic-solution one side, additive-free ethylene carbonate (EC), and additive-free diethyl carbonate (DEC) as an electrolyte salt, and the electrolytic solution beta was adjusted to it.

[0026] In addition, what used the aprotic solvent without the capacity which supplies a hydrogen ion, for example, mixed dimethyl carbonate (DMC) and ethyl methyl carbonate (EMC) in addition to what mixed diethyl carbonate (DEC) to the ethylene carbonate (EC) mentioned above as a mixed solvent can be used. Moreover, about the mixing ratio, what mixed one sort chosen from DEC, DMC, and EMC to EC in 5:95-60:40 can be used. Moreover, as an electrolyte, LiPF₆-X(C₂F₅)_X, the imide salt represented by LiBF₄, LiClO₄, and LiN(SO₂C₂F₅)₂ can be used in addition to LiPF₆ mentioned above.

[0027] 4. While attaching the lead in each positive-electrode plates x1-x6 which are the production ***** of a lithium ion trial cell, and were made and produced, y1-y6, and z1-z6, respectively, the lead was attached in the negative-electrode plate produced as mentioned above, each forward [these] and negative-electrode plates were spirally wound through the separator made from polypropylene, and it considered as each spiral electrode object. Each lead was connected to the positive-electrode terminal or the negative-electrode terminal after inserting each of these spiral electrode objects in each cell sheathing can. After pouring in the electrolytic solution alpha adjusted as mentioned above in this sheathing can, or the electrolytic solution beta, respectively, it obturated and each trial cells A1-A6 of nominal capacity 500mAH, B1 - B6, C1-C6, D1-D6, E1-E6, and F1-F6 were constituted. In addition, the configuration of a cell may be a thin shape, may be a square shape, or may be cylindrical, or what kind of configuration is sufficient as it, and there is especially no limit also about the size.

[0028] The lithium ion trial cell produced here using the electrolytic solution alpha while using the positive-electrode plates x1-x6 is used as cells A1-A6. While using the positive-electrode plates y1-y6, the lithium ion trial cell produced using the electrolytic solution alpha was made into a cell B1 - B6, and while using the positive-electrode plates z1-z6, the lithium ion trial cell produced using the electrolytic solution alpha was used as cells C1-C6. Moreover, the lithium ion trial cell produced using the electrolytic solution beta while using the positive-electrode plates x1-x6 is used as cells D1-D6. While using the positive-electrode plates y1-y6, the lithium ion trial cell produced using the electrolytic solution beta was used as cells E1-E6, and while using the positive-electrode plates z1-z6, the lithium ion trial cell produced using the electrolytic solution beta was used as cells F1-F6.

[0029] 5. after [Trial (1) Charge] Elevated-Temperature Retention Test -- Each Cells A1-A6 Produced as Mentioned above, B1 - B6, C1-C6 and D1-D6, E1-E6, and F1-F6 It charges to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in the ambient atmosphere of a room temperature. After carrying out 4.2V constant-potential charge until the charging current was set to 25mA or less after 4.2V attainment, it stopped for 10 minutes and the 4.2V-500mA constant current-constant-potential charge and 500mA constant-current discharge which are made to discharge until discharge final voltage is set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current were performed. Thus, after carrying out 4.2V constant-potential charge until it charged to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in the ambient atmosphere of a room temperature and the charging current was set to 25mA or less after 4.2V attainment, after performing charge and discharge, it saved for 20 days in the 60-degree C ambient atmosphere.

[0030] After measuring the cell voltage (V) and the amount of generation of gas (ml) of each cells A1-A6 after preservation, B1 - B6, C1-C6 and D1-D6, E1-E6, and F1-F6, From the charging time value at the time of making it discharge until discharge final voltage is set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current, preservation afterdischarge capacity was calculated and the capacity maintenance factor (%) was computed in quest of the ratio to initial capacity. Moreover, the charge

and discharge of this were carried out again, from the charging time value, recovery capacity was calculated and the capacity recovery factor (%) was computed in quest of the ratio to initial capacity. These results were shown in the following Table 1 and 2. Moreover, when the relation between the addition (the amount of mixing) (%) of each cells A1-A6 after charge preservation, B1 - B6, and the cobalt acid lithium of F1-F6 and the amount of generation of gas (ml) was expressed with the graph, a result as shown in drawing 1 was brought.

[0031]

[Table 1]

電池 種類	正極 種類	電解 液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量維持 率 (%)	容量回復 率 (%)
A 1	x 1	α	0. 1 4	5. 3	6 4	7 9
A 2	x 2	α	0. 1 4	4. 0	6 6	8 1
A 3	x 3	α	0. 1 2	3. 2	6 6	8 2
A 4	x 4	α	0. 1 1	2. 0	6 8	8 4
A 5	x 5	α	0. 1 1	1. 7	6 8	8 4
A 6	x 6	α	0. 1 1	0. 9	7 0	8 7
B 1	y 1	α	0. 1 5	5. 5	6 3	7 6
B 2	y 2	α	0. 1 4	4. 2	6 4	7 9
B 3	y 3	α	0. 1 2	3. 2	6 5	8 0
B 4	y 4	α	0. 1 1	2. 1	6 7	8 3
B 5	y 5	α	0. 1 1	1. 9	6 8	8 4
B 6	y 6	α	0. 1 1	0. 9	7 0	8 7
C 1	z 1	α	0. 1 8	6. 3	5 5	7 1
C 2	z 2	α	0. 1 7	4. 6	5 7	7 3
C 3	z 3	α	0. 1 6	3. 7	5 9	7 6
C 4	z 4	α	0. 1 4	2. 3	6 3	7 9
C 5	z 5	α	0. 1 3	2. 1	6 4	8 0
C 6	z 6	α	0. 1 0	0. 9	7 0	8 7

[0032]

[Table 2]

電池種類	正極種類	電解液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
D 1	x 1	β	0. 1 6	5. 6	6 0	7 5
D 2	x 2	β	0. 1 5	4. 2	6 1	7 8
D 3	x 3	β	0. 1 3	3. 3	6 2	8 0
D 4	x 4	β	0. 1 2	2. 1	6 4	8 2
D 5	x 5	β	0. 1 2	1. 9	6 5	8 2
D 6	x 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4
E 1	y 1	β	0. 1 5	5. 7	5 8	7 3
E 2	y 2	β	0. 1 4	4. 4	6 0	7 5
E 3	y 3	β	0. 1 3	3. 3	6 1	7 9
E 4	y 4	β	0. 1 2	2. 1	6 3	8 1
E 5	y 5	β	0. 1 2	1. 9	6 5	8 2
E 6	y 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4
F 1	z 1	β	0. 1 7	6. 2	5 6	7 2
F 2	z 2	β	0. 1 6	4. 6	5 7	7 3
F 3	z 3	β	0. 1 5	3. 7	5 9	7 6
F 4	z 4	β	0. 1 3	2. 3	6 3	7 9
F 5	z 5	β	0. 1 3	2. 1	6 4	8 0
F 6	z 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4

[0033] When only a non-permuted manganic acid lithium is used as positive active material so that clearly from above-mentioned Table 1 and 2 (cells C1 and F1 using a positive electrode z1), it turns out that there is much generation of gas. This is considered that it reacted with the electrolytic solution and an electrolyte salt, and generated a lot of gas since a manganic acid lithium had the capacity as the strong oxidizer. Thereby, while changing the configuration of the cell not only using the cell using a lamination sheathing object but a hard case, it becomes causes, such as abnormalities in internal pressure, and a liquid spill, and the dependability of a cell is made to fall greatly.

[0034] On the other hand, by performing a magnesium permutation (the cell A1 using positive electrodes x1-x5 - A5, and D1-D5), or an aluminum permutation (the cell B1 using positive electrodes y1-y5 - B5, and E1-E5), the activity of a manganic acid lithium is suppressed and degradation and the generation of gas in elevated-temperature charge preservation can be reduced. Moreover, by mixing with a cobalt acid lithium, the amount of mixing followed on increasing (x1 ->x6, y1 ->y6, z1 ->z6), the amount of generation of gas and the voltage drop fell, and a result to which a capacity maintenance factor and a capacity recovery factor increase was brought. If this mixes a cobalt acid lithium, it will be thought that it acted as a buffer and the generation of gas reduced it in order that a cobalt acid lithium might ease a reaction with the electrolytic solution more.

[0035] And the manganic acid lithium of a magnesium permutation or an aluminum permutation is used as positive active material. When vinylene carbonate (VC) is added in a solvent (the cell A1 using the electrolytic solution alpha - A5, B1 - B5), This manganic acid lithium by which the magnesium permutation or the aluminum permutation was carried out controls the activity of a

- manganic acid lithium. The polymerization decomposition reaction on the positive electrode of vinylene carbonate is controlled, and a good coat can be formed on a negative electrode by electrolyzing vinylene carbonate by the negative-electrode side.

[0036] However, even if it is the case where some manganic acid lithiums are permuted with magnesium or aluminum Although a good coat can be formed on a negative electrode by controlling the polymerization decomposition reaction on the positive electrode of vinylene carbonate, and electrolyzing vinylene carbonate by the negative-electrode side when only the manganic acid lithium is used for a positive electrode (cells A1 and B1 using positive electrodes x1 and y1) Since positive active material like charge disassembles the electrolytic solution on a positive electrode and generates a lot of gas by the oxidation in the activity condition especially, the effectiveness of generation-of-gas reduction is hard to be acquired.

[0037] (2) an after [discharge] elevated-temperature retention test -- each cells A1-A6 produced as mentioned above, B1 - B6, C1-C6 and D1-D6, E1-E6, and F1-F6 It charges to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in the ambient atmosphere of a room temperature. After carrying out 4.2V constant-potential charge until the charging current is set to 25mA or less after 4.2V attainment, After performing the 4.2V-500mA constant current-constant-potential charge and 500mA constant-current discharge which are made to discharge until it makes it stop for 10 minutes and discharge final voltage is set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current, When it saved for 20 days in the 60-degree C ambient atmosphere and the cell voltage and the amount of generation of gas of each cells A1-A6 after preservation, B1 - B6, C1-C6 and D1-D6, E1-E6, and F1-F6 were measured, a result as shown in the following Table 3 and 4 was brought. Moreover, when the relation between the addition (the amount of mixing) (%) of each cells A1-A6 after discharge preservation, B1 - B6, and the cobalt acid lithium of F1-F6 and the amount of generation of gas (ml) was expressed with the graph, a result as shown in drawing 2 was brought.

[0038]

[Table 3]

電池 種類	正極 種類	電解 液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量回復 率 (%)
A 1	x 1	α	1. 2 0	4. 8	9 4
A 2	x 2	α	0. 5 6	3. 3	9 5
A 3	x 3	α	0. 2 9	1. 8	9 5
A 4	x 4	α	0. 2 1	1. 1	9 5
A 5	x 5	α	0. 1 8	0. 9	9 5
A 6	x 6	α	0. 1 1	0. 5	9 7
B 1	y 1	α	1. 2 7	5. 0	9 4
B 2	y 2	α	0. 6 3	3. 4	9 5
B 3	y 3	α	0. 3 1	1. 9	9 5
B 4	y 4	α	0. 2 3	1. 2	9 5
B 5	y 5	α	0. 1 1	1. 0	9 5
B 6	y 6	α	0. 1 1	0. 5	9 7
C 1	z 1	α	3. 4 5	9. 0	9 2
C 2	z 2	α	1. 6 0	6. 2	9 3
C 3	z 3	α	1. 0 0	3. 8	9 3
C 4	z 4	α	0. 4 2	2. 1	9 4
C 5	z 5	α	0. 3 8	1. 9	9 4
C 6	z 6	α	0. 1 1	0. 5	9 7

[0039]

[Table 4]

電池 種類	正極 種類	電解 液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量回復 率 (%)
D 1	x 1	β	3. 0 0	8. 0	9 3
D 2	x 2	β	1. 2 1	5. 7	9 4
D 3	x 3	β	0. 8 7	3. 2	9 4
D 4	x 4	β	0. 3 7	1. 9	9 4
D 5	x 5	β	0. 3 0	1. 6	9 5
D 6	x 6	β	0. 1 7	0. 8	9 6
E 1	y 1	β	3. 1 1	8. 3	9 3
E 2	y 2	β	1. 3 7	5. 8	9 4
E 3	y 3	β	0. 9 0	3. 3	9 4
E 4	y 4	β	0. 3 9	2. 0	9 4
E 5	y 5	β	0. 3 3	1. 7	9 5
E 6	y 6	β	0. 1 7	0. 8	9 6
F 1	z 1	β	3. 4 4	8. 9	9 2
F 2	z 2	β	1. 6 2	6. 3	9 3
F 3	z 3	β	0. 9 8	3. 8	9 3
F 4	z 4	β	0. 4 3	2. 1	9 4
F 5	z 5	β	0. 3 7	1. 8	9 4
F 6	z 6	β	0. 1 7	0. 8	9 6

[0040] Especially by the cell (cells C1 and F1 using a positive electrode z1) which used the non-permuted manganic acid lithium for the positive electrode, there is much generation of gas in the preservation after elevated-temperature discharge. Manganese dissolves out of a crystal lattice (ionization), since an electron is consumed and it deposits on a negative electrode, the potential of a negative electrode rises, and since decomposition reactions, such as the electrolytic solution on the negative electrode by potential rise and an electrolyte salt, arose as a result, this is considered.

Especially a manganic acid lithium is in the condition of being easy to carry out a potential rise, from there being much frequency which manganese dissolves [the direction of the condition near a discharge condition] out of a crystal lattice, and a negative electrode having few residual lithiums.

[0041] On the other hand, it is an inadequate improvement, although the frequency of the dissolution decreases compared with a non-permuted manganic acid lithium (cell using a positive electrode z1) and the generation of gas is reduced as a result in the magnesium permutation manganic acid lithium (cells A1 and D1 using a positive electrode x1), or the aluminum permutation manganic acid lithium (cells B1 and E1 using a positive electrode y1), since stabilization of a crystal lattice is made.

However, like cell B-2 using the cells A2-A6 using positive-electrode x2-x6, or positive electrodes y2-y6 - B6, the amount of addition / mixing of a cobalt acid lithium follows on increasing, and the amount of generation of gas is reduced. By adding and mixing a cobalt acid lithium, since the manganese dissolution was buffered, although this is considered, it is unknown for details.

[0042] And since the decomposition coat of vinylene carbonate is formed mainly on a negative electrode and the direct deposit on the negative electrode of manganese is buffered by adding vinylene carbonate (VC) in a solvent like the cells A1-A6 using the electrolytic solution alpha, B1 -

* B6, and C1-C6, a potential rise of a negative electrode is controlled and the amount of generation of gas is reduced still more sharply. However, like the cell C1 using a positive electrode z1, when only a non-permuted manganic acid lithium is used for a positive electrode, since it is decomposed by the oxidation on a positive electrode, vinylene carbonate is mutually consumed by it in a form like polymerization decomposition, and vinylene carbonate cannot form a coat easily on a negative electrode due to it. Consequently, the effectiveness of generation-of-gas reduction is hard to be acquired.

[0043] however, like the cells A1-A6 using positive electrodes x1-x6 or the cell B1 using positive electrodes y1-y6 - B6 When some manganese is permuted with magnesium or aluminum Since it has the property in which magnesium or aluminum itself is excellent in corrosion resistance, in order to control the oxidation in a manganic acid lithium positive-active-material front face and to check polymerization decomposition of the vinylene carbonate by oxidization, It is thought that the decomposition coat of the good vinylene carbonate on a negative electrode can be formed.

[0044] Moreover, as for decomposition of vinylene carbonate, decomposition usually advances by the rise of potential at the time of early charge. Consequently, a decomposition coat is formed on a negative electrode. However, as for a manganic acid lithium, coat formation of a up to [a negative electrode] cannot take place easily due to the vinylene carbonate polymerization decomposition reaction by decomposition of the vinylene carbonate by potential rise and the oxidation of positive active material competing, going on, and the oxidative degradation by positive active material having priority and happening, since electronic conductivity is low compared with a cobalt acid lithium etc. Here, when some manganese is permuted with magnesium or aluminum, the improvement in electronic conductivity cannot be expected so much, but since the oxidation of positive active material can be buffered, the vinylene carbonate decomposition by potential rise has priority and advances, and it is thought that coat formation of a up to [a negative electrode] was able to be performed easily.

[0045] therefore, like the cells C1-C6 using positive electrodes z1-z6, when a non-permuted manganic acid lithium is used for positive active material Although the addition effectiveness of vinylene carbonate does not show up since a decomposition coat cannot be formed on a negative electrode even if it adds vinylene carbonate to the electrolytic solution Like the cells A1-A6 using positive electrodes x1-x6 or the cell B1 using positive electrodes y1-y6 - B6, if the oxidation of a manganic acid lithium is reduced by the magnesium permutation or the aluminum permutation, a decomposition coat can be formed.

[0046] Consequently, the cell which used as positive active material the manganic acid lithium which permuted some manganese with magnesium or aluminum can control the phenomenon of the electrolytic-solution decomposition by potential rise of the deposit -> negative electrode on the manganese dissolution -> negative electrode at the time of the discharge preservation in an elevated temperature, and can realize now large generation-of-gas control. Moreover, it is effective especially in order to reduce the amount of generation of gas at the time of the charge preservation in an elevated temperature with little effectiveness only by addition of vinylene carbonate by adding and mixing a cobalt acid lithium so that clearly from drawing 1 and drawing 2 .

[0047] 6. It turned out that the amount of generation of gas generated at the time of elevated-temperature preservation decreases as the amount of mixing of a cobalt acid lithium increased from the result of drawing 1 in which the addition of a cobalt acid lithium carried out examination ****, and the elevated-temperature retention test of drawing 2 . However, since it was expected that a overcharge-proof property falls as the amount of mixing of a cobalt acid lithium increased, the overcharge trial was performed as follows and the overcharge-proof property was examined. Here, the cell was constituted, using magnesium permutation manganic acid lithium Li1.07Mn1.89Mg 0.04O4 and aluminum permutation manganic acid lithium Li1.07Mn1.89aluminum

- 0.04O₄ as a manganic acid lithium of a positive electrode.

[0048] This overcharge trial performed every 15 cells each using a circuit where the charging current is omitted, when it charged by the charging current (500mA (1C) and 1500mA (3C)) and cell voltage was set to 12V. Hereafter, the result of having observed the abnormalities in a cell (generating of actuation of a cell relief valve, a liquid spill, etc.) by addition (cell using the electrolytic solution alpha) of vinylene carbonate and additive-free (cell using the electrolytic solution beta) is shown in Table 5. In addition, it is shown that abnormalities did not produce all 15 O marks in Table 5, ** mark shows that some produced abnormalities (the numeric value in a parenthesis, in addition, shows the number of the cell by which abnormalities were accepted) among 15 pieces, and it is shown that abnormalities produced x mark in all 15 pieces.

[0049]

[Table 5]

置換マンガン酸 リチウムの種類	LiCoO ₂ の 混合比	電 解 液	過 充 電		電 解 液	過 充 電	
			1 C	3 C		1 C	3 C
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.2	α	○	○	β	○	Δ(4)
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.3	α	○	Δ(1)	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.4	α	○	Δ(6)	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	0.5	α	○	×	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Mg _{0.04} O ₄	1.0	α	○	×	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.2	α	○	○	β	○	Δ(7)
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.3	α	○	Δ(2)	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.4	α	○	Δ(9)	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	0.5	α	○	×	β	○	×
Li _{1.07} Mn _{1.93} Al _{0.04} O ₄	1.0	α	○	×	β	○	×

[0050] It had set to overcharge of 1C and abnormalities did not produce the cell of a gap, either, so that clearly from the above-mentioned table 5. However, in overcharge of 3C, to abnormalities having not arisen in mixing to 10 mass % considered for there to be little engine-performance rule of a cobalt acid lithium, when the amount of mixing became more than 30 mass %, abnormalities occurred. Moreover, there were what abnormalities produced as the amount of mixing is 20 mass %, and a thing which was not produced. On the other hand, to the amount of mixing of a cobalt acid lithium having set by 20 mass %, and abnormalities having not arisen, when vinylene carbonate was added (cell using the electrolytic solution alpha), when the amount of mixing became more than 50

- mass %, abnormalities occurred. Moreover, there were what abnormalities produced as the amount of mixing is 30 mass % – 40 mass %, and a thing which was not produced. Also from this, it can be said that it is desirable to carry out to under 30 mass % as for the amount of mixing of a cobalt acid lithium.

[0051] Moreover, when 3C overcharge property by the difference in the existence of vinylene carbonate (VC) addition was measured by the cell using the positive electrode which made the amount of mixing of a cobalt acid lithium 20 mass %, a result as shown in drawing 3 (VC additive-free) and drawing 4 (VC is added 2%) was brought. In addition, in drawing 3 and drawing 4, although only the data of the cell using a magnesium permutation manganic acid lithium were shown, the inclination with the same said of the cell using an aluminum permutation manganic acid lithium was accepted.

[0052] The skin temperature of a cell had cell voltage as low as 80-degree-C order at the time of 12V attainment, after the cut of the charging current, the temperature rise is only carried out by remaining heat, and heat dissipation was gradually performed by addition of vinylene carbonate so that drawing 3 and drawing 4 might show. On the other hand, when vinylene carbonate was not added and cell voltage was 12V, cell skin temperature is already over 150 degrees C, the relief valve operated and radiated heat, and cell temperature descended rapidly. Thus, since a coat is formed in an electrode surface of addition of vinylene carbonate, the reaction of an active material, and the electrolytic solution and an electrolyte is eased by it, and it is thought that it buffers the thermal run away at the time of overcharge. From the above result, under 30 mass % of the amount of mixing of a cobalt acid lithium is desirable, and it can be said that it is desirable and below 20 mass % is desirable.

[0053] 7. Use Examination Magnesium Permutation Spinel Mold Manganic Acid Lithium Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O₄ of Addition of Vinylene Carbonate, and Aluminum Permutation Spinel Mold Manganic Acid Lithium Li_{1.07}Mn_{1.89}Aluminum_{0.04}O₄ for the Main Positive Active Material. If the addition (this addition, in addition, shows the rate (%) to the mass of all solvents) of vinylene carbonate is changed and the same elevated-temperature retention test as **** is performed by the cell using a mixed positive electrode (amount of mixing 20 mass %) with LiCoO₂ It became resulting as shown in the following Table 6 and 7. In addition, it charges to 4.2V like ****, and Table 6 shows a voltage drop, the amount of generation of gas, a capacity maintenance factor, and a capacity recovery factor after saving for 20 days at 60 degrees C, makes Table 7 discharge to 3.0V, and shows a voltage drop, the amount of generation of gas, and a capacity recovery factor after saving for 20 days at 60 degrees C.

[0054]

[Table 6]

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
D 3	0	0. 1 2	2. 1	6 4	8 2
A 7	1	0. 1 1	2. 0	6 7	8 4
A 3	2	0. 1 1	2. 0	6 8	8 4
A 8	3	0. 1 1	2. 0	6 8	8 4
A 9	5	0. 1 0	1. 9	6 9	8 4
E 3	0	0. 1 2	2. 1	6 3	8 1
B 7	1	0. 1 1	2. 1	6 6	8 2
B 3	2	0. 1 1	2. 1	6 7	8 3
B 8	3	0. 1 1	2. 0	6 8	8 4
B 9	5	0. 1 0	2. 0	6 8	8 4

[0055]

[Table 7]

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量回復率(%)
D 3	0	0. 3 7	1. 9	9 4
A 7	1	0. 2 9	1. 3	9 5
A 3	2	0. 2 1	1. 1	9 5
A 8	3	0. 2 1	1. 1	9 5
A 9	5	0. 1 9	1. 0	9 5
E 3	0	0. 3 9	2. 0	9 4
B 7	1	0. 3 1	1. 4	9 5
B 3	2	0. 2 3	1. 2	9 5
B 8	3	0. 2 2	1. 1	9 5
B 9	5	0. 2 0	1. 0	9 5

[0056] While the generation of gas is controlled by adding vinylene carbonate in a solvent so that clearly from the above-mentioned tables 6 and 7, it turns out that a capacity maintenance factor and a capacity recovery factor improve.

[0057] Use magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ for the main positive active material, and by moreover, the cell using a mixed positive electrode (amount of mixing 20 mass %) with LiCoO_2 Change the addition of vinylene carbonate and it charges to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in a 60-degree C ambient atmosphere. After carrying out 4.2V constant-potential charge until the charging current is set to 25mA or less after 4.2V attainment, It stopped for 10 minutes and the charge-and-discharge cycle trial of making it

discharge until discharge final voltage is set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current was performed, and when the discharge capacity in each cycle was measured and having been asked for the capacity maintenance factor, a result as shown in drawing 5 was brought. Moreover, aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ was used for the main positive active material, and when carried out by having changed the addition of vinylene carbonate, the charge-and-discharge cycle trial at 60 degrees C was performed, the discharge capacity in each cycle was measured similarly and it asked for the capacity maintenance factor by the cell using a mixed positive electrode (amount of mixing 20 mass %) with LiCoO_2 , a result as shown in drawing 6 was brought.

[0058] By adding vinylene carbonate (VC) in a solvent shows that the capacity maintenance factor with a cycles [of 300] of 60 degrees C after improves so that clearly from drawing 5 and drawing 6. And when the addition of vinylene carbonate (VC) becomes extent 3% (3 mass %) to the mass of all solvents, it turns out that improvement in a capacity maintenance factor decreases.

[0059] Moreover, magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$ or aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$ is used for the main positive active material. The addition of vinylene carbonate (VC) is changed by the cell using a mixed positive electrode (amount of mixing 20 mass %) with LiCoO_2 . - Charge to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in a 10-degree C ambient atmosphere. After carrying out 4.2V constant-potential charge until the charging current was set to 25mA or less after 4.2V attainment, it stopped for 10 minutes, and when it was made to discharge until discharge final voltage was set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current, and discharge capacity was measured, a result as shown in drawing 7 was brought.

[0060] When the addition of vinylene carbonate increases more than 3% (3 mass %) so that clearly from this drawing 7, it turns out that the discharge property in -10 degrees C is falling. If an addition increases and this is not the addition which has moderate thickness since the so-called resistance component on the front face of a plate increases, conversely, the effectiveness of mere coat increase will show up strongly, and it will be considered for reducing a discharge property greatly. If the addition of vinylene carbonate increases from this with regards to the thickness of the coat which generates the addition of vinylene carbonate on a plate, it can be said that the coat formed in a plate front face increases, the operating potential at the time of discharge falls, and low temperature and the property in high current discharge fall especially. From these results, it can be said that it is desirable that it is below 3% (3 mass %) to the mass of all solvents as for the addition of vinylene carbonate.

[0061] 8. Iron Permutation Spinel Mold Manganic Acid Lithium Expressed with Examination (1) Iron Permutation Manganic Acid Lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_4$ of Permutation Element of Manganic Acid Lithium, Mix the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 so that it may become a mass ratio as shown in the following table 8, and the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose are added and mixed at these. this mixing positive active material after producing mixed positive active material like **** -- a fluororesin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate using an iron permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0062] (2) The cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with cobalt permutation manganic acid lithium $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.89}\text{Co}_{0.04}\text{O}_4$, Mix the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 so that it may become a mass ratio as shown in the following table 8, and the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose are added and mixed at these. this mixing positive active material after producing mixed positive active material like **** -- a fluororesin

system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate using a cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0063] (3) The nickel permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with nickel permutation manganic acid lithium $\text{Li1.07Mn1.89nickel 0.04O}_4$, Mix the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 so that it may become a mass ratio as shown in the following table 8, and the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose are added and mixed at these. this mixing positive active material after producing mixed positive active material like **** -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate using an iron permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0064] (4) The magnesium-cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with magnesium-cobalt permutation manganic acid lithium $\text{Li1.07Mn1.89Mg0.02Co 0.02O}_4$, Mix the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 so that it may become a mass ratio as shown in the following table 8, and the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose are added and mixed at these. this mixing positive active material after producing mixed positive active material like **** -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate using a magnesium-cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0065] (5) The aluminum-cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium expressed with aluminum-cobalt permutation manganic acid lithium $\text{Li1.07Mn1.89aluminum0.02Co 0.02O}_4$, Mix the cobalt acid lithium expressed with LiCoO_2 so that it may become a mass ratio as shown in the following table 8, and the carbon electric conduction agent and graphite of optimum dose are added and mixed at these. this mixing positive active material after producing mixed positive active material like **** -- a fluoro-resin system binder -- a fixed rate -- mixing -- a positive electrode -- it considered as the mixture. subsequently, this positive electrode -- both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminum foil were plastered with the mixture, and after drying, it rolled out in predetermined thickness and considered as the positive-electrode plate using an aluminum-cobalt permutation spinel mold manganic acid lithium.

[0066] Subsequently, after producing a lithium ion battery like **** using each of these positive-electrode plates, It charges to 4.2V according to the 500mA (1C) charging current in the ambient atmosphere of a room temperature like ****. After carrying out 4.2V constant-potential charge until the charging current is set to 25mA or less after 4.2V attainment, After performing the 4.2V-500mA constant current-constant-potential charge and 500mA constant-current discharge which are made to discharge until it makes it stop for 10 minutes and discharge final voltage is set to 3.0V by the 500mA (1C) discharge current, When it saved for 20 days in the 60-degree C ambient atmosphere and the amount of generation of gas of each cell after preservation was measured, a result as shown in the following table 8 was brought.

[0067]

[Table 8]

正極板の LiCoO ₂ の 混合比	電 解 液	ガ ス 発 生 量 (m l)						
		M g 置 換	A l 置 換	F e 置 換	C o 置 換	N i 置 換	Mg-Co 置 換	Al-Co 置 換
0	α	4. 8	5. 0	8. 9	8. 7	8. 9	5. 3	5. 5
0. 05	α	3. 3	3. 4	6. 3	6. 1	6. 1	3. 9	4. 1
0. 1	α	1. 8	1. 9	3. 9	3. 6	3. 8	2. 3	2. 5
0. 2	α	1. 1	1. 2	2. 0	2. 0	2. 2	1. 5	1. 6
0. 3	α	0. 9	1. 0	1. 7	1. 8	1. 9	1. 2	1. 3
1. 0	α	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
0	β	8. 0	8. 3	8. 9	8. 7	8. 8	8. 3	8. 5
0. 05	β	5. 7	5. 8	6. 4	6. 1	6. 2	5. 9	6. 0
0. 1	β	3. 2	3. 3	3. 8	3. 7	3. 9	3. 3	3. 4
0. 2	β	1. 9	2. 0	2. 1	2. 0	2. 1	1. 9	2. 0
0. 3	β	1. 6	1. 7	1. 8	1. 7	1. 8	1. 6	1. 7
1. 0	β	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8	0. 8

[0068] Effectiveness [like the manganic acid lithium which permuted with magnesium (Mg) or aluminum (aluminum)] whose manganic acid lithium which permuted with iron (Fe), cobalt (Co), and nickel (nickel) is was not acquired so that clearly from the above-mentioned table 8. Although this has brought effectiveness greatly to stabilization of the crystal structure of a manganic acid lithium by permuting with iron (Fe), cobalt (Co), and nickel (nickel) Since the oxidation of an active material cannot be controlled, the vinylene carbonate decomposition by potential rise and the vinylene carbonate polymerization decomposition by the oxidation of positive active material compete and advance. It thinks because formation of the decomposition coat to a negative-electrode top cannot take place easily due to the oxidative degradation by positive active material having priority and happening.

[0069] Moreover, also when the active material which permuted two elements of magnesium (Mg) and cobalt (Co) or two elements of aluminum (aluminum) and cobalt (Co) by a part of crystal lattice of a spinel mold manganic acid lithium was used, the same effectiveness as the case of a magnesium permutation or an aluminum permutation was accepted. Therefore, although extent of generation-of-gas control differs even if it permutes other elements in addition to it if the magnesium permutation or the aluminum permutation is performed, it can be said that the same effectiveness is expectable.

[0070] By performing mixing of a spinel mold manganic acid lithium and a cobalt acid lithium which performed the magnesium permutation or the aluminum permutation for a part of crystal lattice from the above thing shows that the generation of gas at the time of after [charge] preservation can be reduced. moreover -- in addition, by adding vinylene carbonate to the electrolytic solution, formation of a decomposition coat is attained also by the cell using a manganic acid lithium system positive electrode, and an operation of a magnesium permutation or an aluminum permutation enables it to reduce sharply the generation of gas at the time of after [discharge] preservation.

[0071] 9. Magnesium Permutation Manganic Acid Lithium or Aluminum Permutation Manganic Acid Lithium in which the Amount of Permutations of Permutation Element (Mg or Aluminum) Carried Out Examination **** Although the atomic ratio (Li+Mg) (/Mn) of a lithium, the sum of magnesium, and

manganese or the atomic ratio (Li+aluminum) (/Mn) of a lithium, the sum of aluminum, and manganese used the thing of 0.587 In order to concern this atomic ratio with the energy density which a magnesium permutation manganic acid lithium or an aluminum permutation manganic acid lithium has, and the cycle property in 60 degrees C closely, it examined this atomic ratio.

[0072] First, when the amount of permutations of the magnesium of a magnesium permutation manganic acid lithium was changed and having been asked for the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn)] 300 cycles, a result as shown by O mark of drawing 8 was brought. Moreover, when the amount of permutations of the aluminum of an aluminum permutation manganic acid lithium was changed and having been asked for the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+aluminum) (/Mn)] 300 cycles, a result as shown by O mark of drawing 9 was brought. When asked for the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn)] 300 cycles by the cell which carried out addition of the vinylene carbonate using the same active material 2% (it is 2 mass % to the mass of all solvents), a result as shown by - mark of drawing 8 was brought. Moreover, when asked for the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+aluminum) (/Mn)] 300 cycles, a result as shown by - mark of drawing 9 was brought.

[0073] It turns out that the capacity maintenance factor of the cell (drawing 8 and - mark of drawing 9) which added vinylene carbonate 2% at the time of 60-degree C 300 cycles is improving rather than the cell (drawing 8 and O mark of drawing 9) additive-free in vinylene carbonate so that clearly from drawing 8 and drawing 9 . This is considered to be because for disassembly of the electrolytic solution and the electrolyte resulting from degradation of the positive active material inside a cell or the dissolution of manganese to have been controlled by addition of vinylene carbonate.

[0074] Especially, in the field where a /Mn (or (Li+aluminum) /Mn) ratio with the large (Li+Mg) manganese dissolution in an elevated temperature is small, although it is thought that it has prevented manganese's depositing and a surface state getting worse on a negative electrode, in the field where the manganese dissolution is larger, the effect of the dissolution appears more than the amount of coat formation strongly, and a capacity maintenance factor falls to it rapidly. This is considered that (Li+Mg) / Mn (or (Li+aluminum) /Mn) ratios are the 0.54 neighborhoods. And if the addition of vinylene carbonate increases, it will be thought that it shifts to a smaller value side, but since the bad influence by the addition of vinylene carbonate increasing is also produced, it can be said that it is desirable to set up so that it may become 0.54 or more as for (Li+Mg) / Mn (or (Li+aluminum) /Mn) ratio.

[0075] Moreover, when the positive-active-material capacity per [to an atomic ratio] unit active material (the amount of positive-active-material specific volume (mAh/g)) was measured, a result as shown in drawing 10 was brought. It turns out that (Li+Mg) / Mn (or (Li+aluminum) /Mn) ratio follows on increasing, and the amount of positive-active-material specific volume falls so that clearly from drawing 10 . Therefore, the capacity maintenance factor after the 300 cycles at the time of an elevated temperature became large so that the atomic ratio became large, judging from drawing 8 and drawing 9 , but even if the atomic ratio became large 0.62 or more, the capacity maintenance factor with a cycles [of 300] of 60 degrees C after did not become large any more. On the other hand, since the amount of positive-active-material specific volume becomes small as an atomic ratio becomes large, judging from drawing 10 , it can be said that it is desirable to set up so that it may become 0.62 or less as for (Li+Mg) / Mn (or (Li+aluminum) /Mn) ratio. It can be said that it is desirable to choose from the thing of a value to which an atomic ratio serves as relation of $0.54 \leq (\text{Li+Mg})/\text{Mn} \text{ (or } (\text{Li+aluminum})/\text{Mn}) \leq 0.62$ from the above thing, and to use after all.

[0076] 10. In the example in which the giant-molecule solid electrolyte cell carried out production

****, although the example which applies this invention to a lithium ion battery was explained, if this invention is applied to a polymer battery (solid polymer electrolyte cell), it is effective. Especially, since viscosity is high as compared with the electrolytic solution, a polymer battery poses the problem in respect of ***** that the use by the manganic acid lithium independent is big. If this invention is applied to a polymer battery, since thickness of a positive-electrode plate can be made thin, it is effective also from this point.

[0077] In addition, a polymer here is the solid electrolyte made into gel combining a polyether system solid-state giant molecule, a polycarbonate system solid-state giant molecule, a polyacrylonitrile system solid-state giant molecule and the copolymer that consists of these two or more sorts or the giant molecule which constructed the bridge, the giant molecule chosen from a fluorine system solid-state giant molecule like polyvinylidene fluoride (PVdF), lithium salt, and the electrolytic solution.

[0078] Subsequently, the example of production of a polymer battery (solid polymer electrolyte cell) is explained. It inserts in the cell sheathing inside of the body, after putting a polyethylene porous body with a positive-electrode plate and a negative-electrode plate. To this cell sheathing inside of the body, 6 phosphorus-fluoride acid lithium (LiPF₆) and the electrolytic solution which added the vinylene carbonate (VC) of the specified quantity were mixed [the 3:7 volume-ratio mixed solvent of polyethylene-glycol diacrylate (molecular weight is the thing of 1000), ethylene carbonate (EC), or diethyl carbonate (DEC)] by the volume capacity factor so that 1:10 might become comparatively, so that it might become in l. and one mol /. After pouring into this mixed solution 3ml of things which added 5000 ppm of t-hexyl peroxy pivalate as a polymerization initiator, at the temperature of 60 degrees C, it heated for 3 hours, hardening processing was carried out, and the polymer battery was produced.

[0079] Here, magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium Li_{1.07}Mn_{1.89}Mg_{0.04}O₄ and aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium Li_{1.07}Mn_{1.89}aluminum_{0.04}O₄ were used for the main positive active material, and when the elevated-temperature preservation property at the time of saving for 20 days at 60 degrees C after 4.2V charge like **** with the polymer battery using a mixed positive electrode with LiCoO₂ was measured, a result as shown in the following table 9 was brought. Moreover, when the elevated-temperature preservation property at the time of saving for 20 days at 60 degrees C after 3.0V discharge was measured, a result as shown in the following table 10 was brought.

[0080]

[Table 9]

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
G	2	0.10	1.9	68	84
H	0	0.14	5.1	62	76
I	2	0.12	4.9	64	80
J	0	0.11	2.0	64	84
K	2	0.10	2.0	67	83
L	0	0.15	5.2	60	75
M	2	0.13	5.0	63	79
N	0	0.11	2.1	64	82

[0081]

[Table 10]

電池 種類	V C の添 加量 (%)	電圧降下 (V)	ガス発生量 (m l)	容量回復 率 (%)
G	2	0. 1 9	1. 0	9 6
H	0	2. 9 1	7. 5	9 4
I	2	1. 0 7	4. 3	9 4
J	0	0. 3 5	1. 8	9 5
K	2	0. 2 0	1. 1	9 6
L	0	3. 0 1	7. 7	9 4
M	2	1. 1 3	4. 5	9 4
N	0	0. 3 6	1. 9	9 5

[0082] It turns out that the addition effectiveness of a cobalt acid lithium has shown up like a lithium ion battery also in a polymer battery so that clearly from the above-mentioned table 9 and Table 10. As stated above, using the positive electrode which mixed the cobalt acid lithium of optimum dose to the magnesium permutation spinel mold manganic acid lithium or aluminum permutation spinel mold manganic acid lithium which is the main positive active material, by carrying out optimum dose addition of the vinylene carbonate into the electrolytic solution, it excels in an elevated-temperature property and a preservation property, and, according to this invention, a nonaqueous electrolyte cell with a good overcharge-proof property can be obtained.

[0083] In addition, in the gestalt of operation mentioned above, make compression, an impact, and a shear operation cause using mechano fusion equipment, and a manganic acid lithium and a cobalt acid lithium are mixed. Although the example from which it was made for a cobalt acid lithium to be in the condition of having contacted electrically was explained to the manganic acid lithium You may make it a magnesium permutation manganic acid lithium (aluminum permutation manganic acid lithium) mix these ingredients by the slurry regime, without using mechano fusion equipment, since electronic conduction nature is superior to the non-permuted manganic acid lithium.

[0084] Moreover, in the gestalt of operation mentioned above, the spinel mold manganic acid lithium with which a part of crystal lattice was permuted with magnesium or aluminum explained that it was necessary to choose from the thing of a value from which an atomic ratio serves as relation of $0.54 \leq (\text{Li}+\text{Mg})/\text{Mn}$ (or $(\text{Li}+\text{aluminum})/\text{Mn}$) ≤ 0.62 . In this case, it is expressed with $0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62$ when the general formula of the spinel mold manganic acid lithium with which a part of crystal lattice was permuted with magnesium or aluminum is expressed with $\text{Li}_{1+X}\text{Mn}_2\text{YMZO}_4$ (however, M Mg or aluminum). In addition, when regulating in the range of $0.54 \leq (1+X)+Z/(2-Y) \leq 0.62$, it is necessary to regulate to $-0.15 \leq X \leq 0.15$, $Y \leq 0.5$, and $0 < Z \leq 0.1$.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] After charging to 4.2V, it is drawing showing the relation between the addition of the cobalt acid lithium at the time of saving for 20 days at 60 degrees C, and the amount of generation of gas.

[Drawing 2] After discharging to 3.0V, it is drawing showing the relation between the addition of the cobalt acid lithium at the time of saving for 20 days at 60 degrees C, and the amount of generation of gas.

[Drawing 3] Vinylene carbonate is drawing showing the relation of the charging current over the overcharge time amount in 3C of an additive-free cell, cell voltage, and cell skin temperature.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation of the charging current over the overcharge time amount in 3C of the cell by which vinylene carbonate was added, cell voltage, and cell skin temperature.

[Drawing 5] It is drawing showing the relation of the capacity maintenance factor to the 60-degree C charge-and-discharge cycle of the cell which used the magnesium permutation manganic acid lithium as the main positive active material.

[Drawing 6] It is drawing showing the relation of the capacity maintenance factor to the 60-degree C charge-and-discharge cycle of the cell which used the aluminum permutation manganic acid lithium as the main positive active material.

[Drawing 7] It is drawing showing the relation of the discharge capacity to the addition of vinylene carbonate.

[Drawing 8] It is drawing showing the relation of the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+Mg) (/Mn)] 300 cycles.

[Drawing 9] It is drawing showing the relation of the capacity maintenance factor at the time of 60 degrees C [to an atomic ratio (Li+aluminum) (/Mn)] 300 cycles.

[Drawing 10] It is drawing showing the relation of the amount of positive-active-material specific volume to an atomic ratio (Li+M (M=Mg, aluminum)) (/Mn).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143705

(P2001-143705A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001. 5. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーエムエー (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/12		C 0 1 G 45/12	5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平11-322150

(22) 出願日 平成11年11月12日 (1999. 11. 12)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 井町 直希

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100103735

弁理士 鈴木 陸盛 (外 3 名)

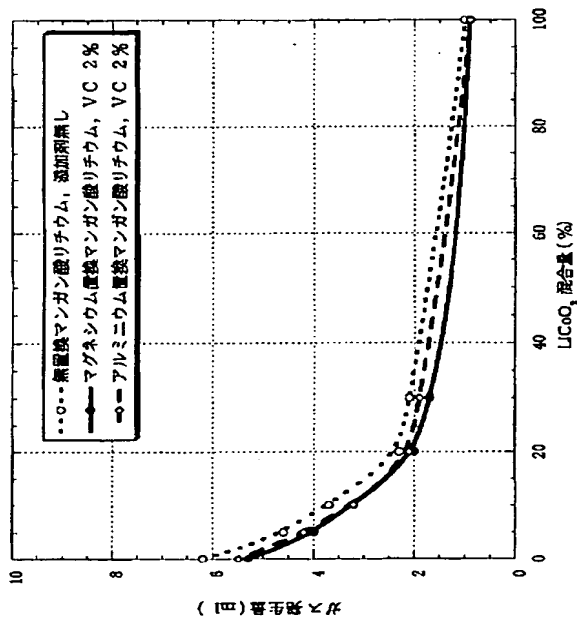
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 マンガン酸リチウムを主正極活物質として用いても、自己放電を抑制して放電保存特性および高温保存特性に優れ、放電作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高くて安全性の向上した非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムが添加・混合された正極を備えるとともに、非水電解質中にビニレンカーボネートを含有するようしている。この場合、スピネル型マンガン酸リチウムの質量を A とし、コバルト酸リチウムの質量を B とした場合に $0.05 \leq B / (A + B) < 0.3$ の範囲になるように添加・混合するのが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質からなる負極とスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする正極と非水溶媒を含む電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極は結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムが添加・混合されて備えらるることに、

前記非水溶媒中にビニレンカーボネートを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムの質量をAとし、前記コバルト酸リチウムの質量をBとした場合に $0.05 \leq B / (A + B) < 0.3$ の範囲になるように添加・混合されていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムの質量をAとし、前記コバルト酸リチウムの質量をBとした場合に $0.05 \leq B / (A + B) < 0.2$ の範囲になるように添加・混合されていることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 前記ビニレンカーボネートは全非水溶媒の質量に対して3%以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 前記結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムは一般式が $Li_{1-x}Mn_{2-x}M_zO_4$ （但し、MはMgあるいはAlであり、 $0.54 \leq (1+x)+Z / (2-y) \leq 0.62$ であり、 $-0.15 \leq x \leq 0.15$ であり、 $y \leq 0.5$ であり、かつ $0 < z \leq 0.1$ である）で表されることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記非水溶媒を含む電解質は有機電解液あるいは高分子固体電解質のいずれかから選択したことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオンを挿入・脱離可能な負極活物質からなる負極とスピネル型マンガン酸リチウムを主正極活物質とする正極と非水溶媒を含む電解質とを備えた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチ

ウム（ $LiCoO_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極材料とするリチウムイオン電池で代表される非水電解質電池が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【0003】ところで、上述した非水電解質電池の正極材料のリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）にあつては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性、性能的（例えば、過電圧が大きい）にコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）に劣るといった重大な問題が存在し、また、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）にあつては、資源が豊富で安価であるという特徴を有する反面、低エネルギー密度で高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）に劣るといった重大な問題が存在した。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）を用いることが主流となっている。

【0004】ところが、最近の小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等の民生用の小型機器のみならず、ハイブリッド自動車などの大型機器の用途までこの種の非水電解質電池が用いられるようになると、資源量的に問題があるコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）に代わる材料として、資源的に豊富で安価であるマンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）が注目されるようになった。このような背景にあつて、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）の低エネルギー密度を解決するために、特開平9-293538号公報において、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）にコバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）もしくはニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）を添加することで改善しようという試みがなされた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-293538号公報において提案された方法であっても十分ではなかった。マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）を正極活物質とした正極を改善するに際して、特に重要な点は、高温サイクル特性と保存特性の改善にある。高温サイクル特性については、異種元素の添加などによって結晶構造を安定化させる研究が数多くなされているが、有効な置換元素となるクロムなどは有害物質であつたり、添加元素の添加量が多い場合はエネルギー密度が低下する等の問題を生じ、実用的な改善策は未だ見つかっていないのが現状である。

【0006】また、保存特性については、マンガン酸リチウム（ $LiMn_2O_4$ ）が電解液と容易に反応して自己放電し、その結果、ガスを発生させて電池特性を劣化させるという問題を生じた。この現象は特に放電状態で保存させた場合において顕著に現れる。また、高温保存時

において、マンガン自体が溶解して、多量のガスを発生するという問題も生じ、有効な改善手段が見つかっていない。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】そこで、本発明は上記した課題を解決するためになされたものであって、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を主正極活物質として用いても、自己放電を抑制して放電保存特性および高温保存特性に優れ、放電作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高く安全性の向上した非水電解質二次電池が得られるようにすることを目的とするものである。

【0008】このため、本発明の非水電解質二次電池は、正極は結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムが添加・混合されて備えるとともに、非水溶媒中にビニレンカーボネート (VC) を含有させるようにしている。スピネル型マンガン酸リチウムは強い酸化剤として作用するため、電解液や電解質塩と反応して多量のガスを発生する。これにより、電池の性能が低下するだけでなく、内圧異常により電池の形状を変化させるとともに、漏液等が発生させて電池の安全性を低下させる。

【0009】しかしながら、結晶格子の一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換を行うことにより、スピネル型マンガン酸リチウムの活性が抑えられ、高温充電保存での劣化およびガス発生を低減できるようになる。また、コバルト酸リチウムを添加・混合することにより、コバルト酸リチウムは電解液との反応を抑制する作用を有するため、混合量が増大するに伴ってガス発生量および電圧降下が低下し、容量維持率、容量回復率が增大する。そして、非水溶媒中にビニレンカーボネート (VC) を含有させると、このビニレンカーボネートは主として負極上に分解被膜を形成し、非水電解質との反応を緩和させるため、ガス発生量を更に低下させることが可能となる。これらの結果として、放電保存特性および高温保存特性に優れ、放電作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高く安全性の向上した非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0010】そして、コバルト酸リチウムの添加・混合量が増加するに伴って緩衝剤としての作用が増大するため、コバルト酸リチウムの添加量は正極活物質の全質量に対して0.05 (5質量%) 以上が望ましい。また、一般的に、コバルト酸リチウムの放電作動電圧はマンガン酸リチウムより低いため、マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加すると放電作動電圧がマンガン酸リチウム単独より低下すると考えられていたが、コバルト酸リチウムの方が電子導電性に優れているため、これを添加・混合した方が放電作動電圧が高くなった。

【0011】しかしながら、コバルト酸リチウムを正極

活物質の全質量に対して0.3 (30質量%) より多く添加すると、コバルト酸リチウム単独の影響が大きくなって過充電特性が低下するため、その添加量は0.3

(30質量%) 未満となるように添加することが望ましい。結局、結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムの質量をAとし、コバルト酸リチウムの質量をBとした場合に $0.05 \leq B / (A + B) < 0.3$ の範囲になるように混合することが望ましく、好ましくは $0.05 \leq B / (A + B) < 0.2$ となるように添加・混合するのがよい。

【0012】また、ビニレンカーボネート (VC) の添加量が増加するに伴い、負極上に形成される分解被膜の厚みが増加して、非水電解質との反応が緩和されてガス発生量を更に低下させることができるようになるが、添加量が増加しすぎると極板表面の抵抗成分が増加することとなる。このため、適度の膜厚となるような添加量に規制する必要がある。ビニレンカーボネートは全非水溶媒の質量に対して0.03 (3質量%) 以下であることが望ましい。

【0013】さらに、マグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムのマンガニに対するリチウムとマグネシウムあるいはリチウムとアルミニウムとの原子比 ($(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$) に対する高温 (60℃) での容量維持率を実験により求めると、原子比が大きくなるほど高温時の容量維持率は大きくなるが、原子比が0.62より大きくなっても、これ以上は高温での容量維持率は大きくならなかった。一方、原子比が大きくなるにつれて正極活物質比容量が小さくなったため、原子比

($(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$) の上限値は0.62以下とするのが望ましい。

【0014】また、原子比 ($(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$) が小さくなると、高温でのマンガニ溶解が大きくなって、負極上にマンガニが析出して表面状態が悪化する。このため、電解液にビニレンカーボネートを添加することにより、負極側でビニレンカーボネートが電気分解して負極上に皮膜を形成してマンガニ溶解を防止するが、マンガニ溶解がより大きい領域では、ビニレンカーボネートによる負極上の被膜形成量以上にマンガニの溶解の影響が強く現れ、急激に容量維持率が低下する。これが原子比 ($(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$) が0.54付近であると考えられる。ビニレンカーボネートの添加量が増加すればより小さい値側にシフトすると考えられるが、ビニレンカーボネート添加量増加による悪影響も生じるため、原子比 ($(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$) の下限値は0.54以上が望ましい。結局、以上のことから原子比が $0.54 \leq (\text{Li} + \text{M} (\text{M} = \text{Mg}, \text{Al})) / \text{Mn} \leq 0.62$ の関係となるような

値のものから選択して用いるのが望ましい。

【0015】本発明のマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加・混合した正極は、有機電解液を用いた非水電解質二次電池に適用できることのみならず、高分子固体電解質を用いた非水電解質電池に適用できることに大きな特徴がある。これは、高分子固体電解質は電解液に比較して粘度が大きいため、マグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムを単独で用いた正極にあっては含液性の点で問題を生じる。しかしながら、マグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムにコバルト酸リチウムを添加・混合した正極にあっては、正極の厚みを薄くできるため含液性の点を解消できるようになる。

【0016】そして、高分子固体電解質としては、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせることでゲル状にした固体電解質が好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】について、本発明の実施の形態を以下に説明する。

1. 正極の作製

（1）マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ で表されるマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを所定の質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した混合粉末を混合装置（例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填した。これを、毎分1500回の回転数（1500rpm）で10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とした。この混合により、マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延してマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板xとした。

【0018】なお、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ で表されるマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを100：0の混合比（なお、この混合比は質量比を表し、以下においては全て質量比を表すものとする）で混合し

て作製したものを正極板x1とし、95：5の混合比で混合して作製したものを正極板x2とし、90：10の混合比で混合して作製したものを正極板x3とし、80：20の混合比で混合して作製したものを正極板x4とし、70：30の混合比で混合して作製したものを正極板x5とし、0：100の混合比で混合して作製したものを正極板x6とした。

【0019】（2）アルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ で表されるアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを所定の質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した混合粉末を混合装置（例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填した。これを、毎分1500回の回転数（1500rpm）で10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とした。この混合により、アルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延してアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板yとした。

【0020】なお、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ で表されるアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを100：0の混合比で混合して作製したものを正極板y1とし、95：5の混合比で混合して作製したものを正極板y2とし、90：10の混合比で混合して作製したものを正極板y3とし、80：20の混合比で混合して作製したものを正極板y4とし、70：30の混合比で混合して作製したものを正極板y5とし、0：100の混合比で混合して作製したものを正極板y6とした。

【0021】（3）無置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを所定の質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合した混合粉末を混合装置（例えば、ホソカワミクロン製メカノフュージョン装置（AM-15F））内に充填した。これを、毎分1500回の回転数（1500rpm）で10分間作動させて、圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせて混合して混合正極活物質とした。この混合により、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となる。ついで、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とし

た。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して無置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板 z とした。

【0022】なお、 $Li_{1-x}Mn_{1+x}O_4$ で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、 $LiCoO_2$ で表されるコバルト酸リチウムとを100:0の混合比で混合して作製したものを正極板 $z1$ とし、95:5の混合比で混合して作製したものを正極板 $z2$ とし、90:10の混合比で混合して作製したものを正極板 $z3$ とし、80:20の混合比で混合して作製したものを正極板 $z4$ とし、70:30の混合比で混合して作製したものを正極板 $z5$ とし、0:100の混合比で混合して作製したものを正極板 $z6$ とした。

【0023】2. 負極の作製

リチウムイオンを挿入・脱離し得る負極活物質とゴム系結着剤と水とを混合して負極合剤とする。この負極合剤を銅箔からなる負極集電体の両面に塗着した後、圧延して負極板とした。なお、負極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離し得るカーボン系材料、例えば、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等が好適である。また、酸化錫、酸化チタン等のリチウムイオンを挿入・脱離し得る酸化物を用いてもよい。

【0024】3. 電解液の調整

(1) ビニレンカーボネート(VC)を添加した電解液エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比で3:7となるように混合した混合溶媒に電解質塩として1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)と、ビニレンカーボネート(VC)を全溶媒に対して質量比で0.02(2質量%)添加して電解液 α を調整した。

【0025】(2) ビニレンカーボネート(VC)が無添加の電解液

一方、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを体積比で3:7となるように混合した混合溶媒に電解質塩として1モル/リットルの六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)を添加して電解液 β を調整した。

【0026】なお、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート(EC)にジエチルカーボネート(DEC)を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)を混合したものをを用いることができる。また、その混合比については、ECに対してDEC、DMC、EMCから選択した1種を5:95~60:40の範囲で混合したものを使用できる。また、電解質としては、上述した $LiPF_6$ 以外に、 $LiPF_6 \cdot x(C_2F_5)_x$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ に代表

されるイミド塩等を使用することができる。

【0027】4. リチウムイオン試験電池の作製

上述のようにして作製した各正極板 $x1 \sim x6$ 、 $y1 \sim y6$ 、 $z1 \sim z6$ にそれぞれリードを取り付けるとともに、上述のようにして作製された負極板にリードを取り付け、これらの各正・負極板をポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻状に巻回して各渦巻状電極体とした。これらの各渦巻状電極体をそれぞれの電池外装缶に挿入した後、各リードを正極端子あるいは負極端子に接続した。この外装缶内に上述のようにして調整した電解液 α あるいは電解液 β をそれぞれ注入した後、封口して公称容量500mAhの各試験電池A1~A6、B1~B6、C1~C6、D1~D6、E1~E6、F1~F6を構成した。なお、電池の形状は薄型であっても、角形であっても、円筒型であってもどのような形状でも良いし、そのサイズについても特に制限はない。

【0028】ここで、正極板 $x1 \sim x6$ を用いるとともに電解液 α を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池A1~A6とし、正極板 $y1 \sim y6$ を用いるとともに電解液 α を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池B1~B6とし、正極板 $z1 \sim z6$ を用いるとともに電解液 α を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池C1~C6とした。また、正極板 $x1 \sim x6$ を用いるとともに電解液 β を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池D1~D6とし、正極板 $y1 \sim y6$ を用いるとともに電解液 β を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池E1~E6とし、正極板 $z1 \sim z6$ を用いるとともに電解液 β を用いて作製したリチウムイオン試験電池を電池F1~F6とした。

【0029】5. 試験

(1) 充電後高温保存試験

上述のようにして作製した各電池A1~A6、B1~B6、C1~C6およびD1~D6、E1~E6、F1~F6を、室温の雰囲気中で500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止し、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させる4.2V~500mA定電流一定電圧充電および500mA定電流放電を行った。このように、充放電を行った後、室温の雰囲気中で500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、60℃の雰囲気中で20日間保存した。

【0030】保存後の各電池A1~A6、B1~B6、C1~C6およびD1~D6、E1~E6、F1~F6の電池電圧(V)とガス発生量(ml)を測定した後、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させた時の放電時間から保存後放電容量を求め、初期容量に対する比を求めて容量維持率

(%)を算出した。また、これを再度、充放電させてその放電時間から回復容量を求め、初期容量に対する比を求めて容量回復率(%)を算出した。これらの結果を下記の表1および表2に示した。また、充電保存後の各電池A1～A6、B1～B6およびF1～F6のコバルト*

*酸リチウムの添加量(混合量)(%)とガス発生量(ml)との関係をグラフに表すと図1に示すような結果となった。

【0031】

【表1】

電池種類	正極種類	電解液	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
A1	x1	α	0.14	5.3	64	79
A2	x2	α	0.14	4.0	66	81
A3	x3	α	0.12	3.2	66	82
A4	x4	α	0.11	2.0	68	84
A5	x5	α	0.11	1.7	68	84
A6	x6	α	0.11	0.9	70	87
B1	y1	α	0.15	5.5	63	76
B2	y2	α	0.14	4.2	64	79
B3	y3	α	0.12	3.2	65	80
B4	y4	α	0.11	2.1	67	83
B5	y5	α	0.11	1.9	68	84
B6	y6	α	0.11	0.9	70	87
C1	z1	α	0.18	6.3	55	71
C2	z2	α	0.17	4.6	57	73
C3	z3	α	0.16	3.7	59	76
C4	z4	α	0.14	2.3	63	79
C5	z5	α	0.13	2.1	64	80
C6	z6	α	0.10	0.9	70	87

【0032】

【表2】

電池 種類	正極 種類	電解 液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量維持 率 (%)	容量回復 率 (%)
D 1	x 1	β	0. 1 6	5. 6	6 0	7 5
D 2	x 2	β	0. 1 5	4. 2	6 1	7 8
D 3	x 3	β	0. 1 3	3. 3	6 2	8 0
D 4	x 4	β	0. 1 2	2. 1	6 4	8 2
D 5	x 5	β	0. 1 2	1. 9	6 5	8 2
D 6	x 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4
E 1	y 1	β	0. 1 5	5. 7	5 8	7 3
E 2	y 2	β	0. 1 4	4. 4	6 0	7 5
E 3	y 3	β	0. 1 3	3. 3	6 1	7 9
E 4	y 4	β	0. 1 2	2. 1	6 3	8 1
E 5	y 5	β	0. 1 2	1. 9	6 5	8 2
E 6	y 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4
F 1	z 1	β	0. 1 7	6. 2	5 6	7 2
F 2	z 2	β	0. 1 6	4. 6	5 7	7 3
F 3	z 3	β	0. 1 5	3. 7	5 9	7 6
F 4	z 4	β	0. 1 3	2. 3	6 3	7 9
F 5	z 5	β	0. 1 3	2. 1	6 4	8 0
F 6	z 6	β	0. 1 1	1. 0	6 7	8 4

【0033】上記表1および表2から明らかなように、無置換のマンガン酸リチウムのみを正極活物質として用いた場合（正極z1を用いた電池C1およびF1）はガス発生が多いことが分かる。これは、マンガン酸リチウムはその強い酸化剤としての能力を有するため、電解液や電解質塩と反応して多量のガスを発生したと考えられる。これにより、ラミネート外装体を用いた電池のみならず、ハードケースを用いた電池の形状を変化させると共に、内圧異常や漏液等の原因となって、電池の信頼性を大きく低下させることとなる。

【0034】一方、マグネシウム置換（正極x1～x5を用いた電池A1～A5およびD1～D5）あるいはアルミニウム置換（正極y1～y5を用いた電池B1～B5およびE1～E5）を行うことによりマンガン酸リチウムの活性を抑え、高温充電保存での劣化及びガス発生を低減できる。また、コバルト酸リチウムと混合することによって、混合量が増加（x1→x6, y1→y6, z1→z6）するに伴い、ガス発生量及び電圧降下が低下し、容量維持率・容量回復率が増大する結果となった。これは、コバルト酸リチウムを混合すると、コバルト酸リチウムは電解液との反応をより緩和するため、緩衝剤として作用してガス発生が低減したと考えられる。

【0035】そして、マグネシウム置換あるいはアルミ

ニウム置換のマンガン酸リチウムを正極活物質とし、溶媒中にビニレンカーボネート（VC）を添加（電解液 α を用いた電池A1～A5, B1～B5）した場合、このマグネシウム置換あるいはアルミニウム置換されたマンガン酸リチウムはマンガン酸リチウムの活性を抑制し、ビニレンカーボネートの正極上での重合分解反応が抑制され、負極側でビニレンカーボネートが電気分解されることにより負極上に良好な被膜を形成することができ

る。【0036】しかしながら、マンガン酸リチウムの一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換した場合であっても、そのマンガン酸リチウムのみを正極に用いた場合（正極x1, y1を用いた電池A1, B1）は、ビニレンカーボネートの正極上での重合分解反応が抑制され、負極側でビニレンカーボネートが電気分解されることにより負極上に良好な被膜を形成することができるが、特に充電のような正極活物質が活性な状態では、その酸化作用によって正極上で電解液を分解して多量のガスを発生するため、ガス発生低減の効果は得られ難い。

【0037】（2）放電後高温保存試験

上述のようにして作製した各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6およびD1～D6, E1～E6, F1～F6を、室温の雰囲気中で500mA（1C）の充電電流

30

40

50

で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止させ、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させる4.2V-500mA定電流-定電圧充電および500mA定電流放電を行った後、60℃の雰囲気中で20日間保存し、保存後の各電池A1～A6、B1～B6、C1～C6およびD1～D6、E1～E6、F1～F6の電池電圧とガス*

*発生量を測定すると、下記の表3および表4に示すような結果となった。また、放電保存後の各電池A1～A6、B1～B6およびF1～F6のコバルト酸リチウムの添加量(混合量)(%)とガス発生量(ml)との関係を図2に表すと図2に示すような結果となった。

【0038】

【表3】

電池種類	正極種類	電解液	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量回復率(%)
A1	x1	α	1.20	4.8	94
A2	x2	α	0.56	3.3	95
A3	x3	α	0.29	1.8	95
A4	x4	α	0.21	1.1	95
A5	x5	α	0.18	0.9	95
A6	x6	α	0.11	0.5	97
B1	y1	α	1.27	5.0	94
B2	y2	α	0.63	3.4	95
B3	y3	α	0.31	1.9	95
B4	y4	α	0.23	1.2	95
B5	y5	α	0.11	1.0	95
B6	y6	α	0.11	0.5	97
C1	z1	α	3.45	9.0	92
C2	z2	α	1.60	6.2	93
C3	z3	α	1.00	3.8	93
C4	z4	α	0.42	2.1	94
C5	z5	α	0.38	1.9	94
C6	z6	α	0.11	0.5	97

【0039】

【表4】

電池 種類	正極 種類	電解 液	電圧降下 (V)	ガス発生量 (ml)	容量回復 率(%)
D 1	x 1	β	3.00	8.0	93
D 2	x 2	β	1.21	5.7	94
D 3	x 3	β	0.87	3.2	94
D 4	x 4	β	0.37	1.9	94
D 5	x 5	β	0.30	1.6	95
D 6	x 6	β	0.17	0.8	96
E 1	y 1	β	3.11	8.3	93
E 2	y 2	β	1.37	5.8	94
E 3	y 3	β	0.90	3.3	94
E 4	y 4	β	0.39	2.0	94
E 5	y 5	β	0.33	1.7	95
E 6	y 6	β	0.17	0.8	96
F 1	z 1	β	3.44	8.9	92
F 2	z 2	β	1.62	6.3	93
F 3	z 3	β	0.98	3.8	93
F 4	z 4	β	0.43	2.1	94
F 5	z 5	β	0.37	1.8	94
F 6	z 6	β	0.17	0.8	96

【0040】無置換のマンガン酸リチウムを正極に用いた電池（正極z 1を用いた電池C 1およびF 1）では、特に高温放電後保存でのガス発生が多い。これは、結晶格子中からマンガンが溶解（イオン化）し、負極上で電子を消費して析出するため、負極の電位が上昇して、その結果電位上昇による負極上での電解液や電解質塩等の分解反応が生じたためと考えられる。特に、マンガン酸リチウムは放電状態に近い状態の方が結晶格子中からマンガンが溶解する頻度が多く、負極も残存リチウムが少ないことから、電位上昇しやすい状態にある。

【0041】一方、マグネシウム置換マンガン酸リチウム（正極x 1を用いた電池A 1およびD 1）あるいはアルミニウム置換マンガン酸リチウム（正極y 1を用いた電池B 1およびE 1）では、結晶格子の安定化がなされているため、溶解の頻度は無置換のマンガン酸リチウム（正極z 1を用いた電池）に比べて少なくなり、結果としてガス発生が低減されているが、不十分な改善である。しかしながら、正極x 2～x 6を用いた電池A 2～A 6あるいは正極y 2～y 6を用いた電池B 2～B 6のように、コバルト酸リチウムの添加・混合量が増加するに伴い、ガス発生量は低減されている。これは、コバルト酸リチウムを添加・混合することによって、マンガン溶解が緩衝されたためと考えられるが詳細は不明であ

る。

【0042】そして、電解液 α を用いた電池A 1～A 6、B 1～B 6、C 1～C 6のように、ビニレンカーボネート（VC）を溶媒中に添加することにより、主として負極上にビニレンカーボネートの分解被膜が形成されて、マンガンの負極上での直接の析出が緩衝されるため、負極の電位上昇が抑制されてガス発生量は更に大幅に低減する。しかしながら、正極z 1を用いた電池C 1のように、無置換のマンガン酸リチウムのみを正極に用いた場合は、その酸化作用によってビニレンカーボネートは正極上で分解されるため、ビニレンカーボネートが互いに重合分解のような形で消費され、負極上に被膜を形成し難い。その結果、ガス発生低減の効果は得られ難い。

【0043】しかしながら、正極x 1～x 6を用いた電池A 1～A 6あるいは正極y 1～y 6を用いた電池B 1～B 6のように、マンガンの一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換した場合は、マグネシウムあるいはアルミニウム自体が耐食性に優れるといった性質を持つことから、マンガン酸リチウム正極活物質表面での酸化作用を抑制し、酸化によるビニレンカーボネートの重合分解を阻害するため、負極上での良好なビニレンカーボネートの分解被膜を形成できるものと考えられる。

【0044】また、ビニレンカーボネートの分解は、通常、初期の充電時に電位の上昇により分解が進行する。その結果、負極上に分解被膜を形成する。しかしながら、マンガン酸リチウムはコバルト酸リチウムなどに比べて電子導電性が低いことから、電位上昇によるビニレンカーボネートの分解と正極活物質の酸化作用によるビニレンカーボネート重合分解反応が競合して進行し、正極活物質による酸化分解が優先して起こることで負極上への被膜形成が起こり難い。ここで、マンガンの一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換した場合に

は、電子導電性の向上はさほど期待できないが、正極活物質の酸化作用が緩衝できることから、電位上昇によるビニレンカーボネート分解が優先して進行し、負極上への被膜形成が容易に行えたものと思われる。
【0045】したがって、正極z1～z6を用いた電池C1～C6のように、無置換のマンガン酸リチウムを正極活物質に用いた場合には、電解液にビニレンカーボネートを添加しても、負極上に分解被膜が形成できないためにビニレンカーボネートの添加効果は現れないが、正極x1～x6を用いた電池A1～A6あるいは正極y1～y6を用いた電池B1～B6のように、マンガン酸リチウムの酸化作用をマグネシウム置換あるいはアルミニウム置換によって低減すると、分解被膜の形成が行えるようになる。

【0046】この結果、マンガンの一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換したマンガン酸リチウムを正極活物質とした電池は、高温での放電保存時のマンガン溶解→負極上での析出→負極の電位上昇による電解液分解といった現象を抑制でき、大幅なガス発生抑制を実現できるようになる。また、図1および図2から明らか

なように、コバルト酸リチウムを添加・混合することによって、ビニレンカーボネートの添加だけでは効果の少ない高温での充電保存時のガス発生量を低減させるために特に有効である。

【0047】6. コバルト酸リチウムの添加量の検討
上述した図1および図2の高温保存試験の結果から、コバルト酸リチウムの混合量が増加するにつれて、高温保存時に発生するガス発生量が減少することが分かった。しかしながら、コバルト酸リチウムの混合量が増加するにつれて、耐過充電特性が低下することが予想されるので、以下のように過充電試験を行い、耐過充電特性について検討した。ここでは正極のマンガン酸リチウムとしてマグネシウム置換マンガン酸リチウムLi_{1-x}Mn_{1+x}Mg_{2x}O₂およびアルミニウム置換マンガン酸リチウムLi_{1-x}Mn_{1+x}Al_{2x}O₂を用いて電池を構成した。

【0048】この過充電試験は、各15個ずつの電池を500mA(1C)及び1500mA(3C)の充電電流で充電を行い、電池電圧が12Vになると充電電流がカットされるような回路を用いて行った。以下、表5にビニレンカーボネートの添加(電解液αを用いた電池)、無添加(電解液βを用いた電池)による電池異常(電池安全弁の作動、漏液等の発生)を観察した結果を示す。なお、表5において○印は15個とも異常が生じなかったことを示し、△印は15個のうち数個が異常(なお、括弧内の数値は異常の認められた電池の個数を示す)を生じたことを示し、×印は15個全てに異常が生じたことを示している。

【0049】

【表5】

置換マンガン酸 リチウムの種類	LiCoO ₂ の 混合比	電 解 液	過 充 電		電 解 液	過 充 電	
			1 C	3 C		1 C	3 C
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.0} O ₂	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.05} O ₂	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.1} O ₂	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.2} O ₂	0.2	α	○	○	β	○	Δ(4)
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.3} O ₂	0.3	α	○	Δ(1)	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.4} O ₂	0.4	α	○	Δ(6)	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{0.5} O ₂	0.5	α	○	×	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Mg _{1.0} O ₂	1.0	α	○	×	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.0} O ₂	0	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.05} O ₂	0.05	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.1} O ₂	0.1	α	○	○	β	○	○
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.2} O ₂	0.2	α	○	○	β	○	Δ(7)
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.3} O ₂	0.3	α	○	Δ(2)	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.4} O ₂	0.4	α	○	Δ(9)	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{0.5} O ₂	0.5	α	○	×	β	○	×
Li _{1.0} Mn _{1.0} Al _{1.0} O ₂	1.0	α	○	×	β	○	×

【0050】上記表5から明らかなように、1Cの過充電においてはいずれの電池も異常が生じなかった。しかしながら、3Cの過充電においては、コバルト酸リチウムの性能支配が少ないと思われる10質量%までの混合においては異常が生じなかったのに対して、混合量が30質量%以上になると異常が発生した。また、混合量が20質量%であると、異常が生じたものと、生じなかったものがあった。これに対して、ビニレンカーボネートを添加（電解液αを用いた電池）した場合は、コバルト酸リチウムの混合量が20質量%までにおいては異常が生じなかったのに対して、混合量が50質量%以上になると異常が発生した。また、混合量が30質量%～40質量%であると、異常が生じたものと、生じなかったものがあった。このことから、コバルト酸リチウムの混合量は30質量%未満にすることが望ましいといえることができる。

【0051】また、コバルト酸リチウムの混合量を20質量%とした正極を用いた電池でビニレンカーボネート（VC）添加の有無の違いによる3C過充電特性を測定すると、図3（VC無添加）および図4（VCを2%添加）に示すような結果となった。なお、図3および図4においては、マグネシウム置換マンガン酸リチウムを用

いた電池のデータだけを示しているが、アルミニウム置換マンガン酸リチウムを用いた電池についても同様の傾向が認められた。

【0052】図3および図4から分かるように、ビニレンカーボネートの添加により、電池の表面温度は、電池電圧が12V到達時に80℃前後と低く、充電電流のカット後は余熱で温度上昇しているだけで、放熱が徐々に行われた。一方、ビニレンカーボネートが添加されていない場合は、電池電圧が12Vの時に、既に電池表面温度は150℃を越えており、安全弁が作動して放熱され、電池温度が急激に下降した。このように、ビニレンカーボネートの添加により、電極表面に被膜が形成されるため、活物質と電解液や電解質との反応が緩和され、過充電時の熱暴走を緩衝していると思われる。以上の結果から、コバルト酸リチウムの混合量は30質量%未満が望ましく、好ましくは20質量%以下が望ましいといえることができる。

【0053】7. ビニレンカーボネートの添加量の検討
マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムLi_{1.0}Mn_{1.0}Mg_{0.0}O₂およびアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムLi_{1.0}Mn_{1.0}Al_{0.0}O₂を主正極活物質に用い、LiCoO₂との混合正極（混

30

40

50

合量20質量%)を用いた電池で、ビニレンカーボネートの添加量(なお、この添加量は全溶媒の質量に対する割合(%))を示している)を変化させて、上述と同様な高温保存試験を行うと、下記の表6および表7に示すように結果となった。なお、表6は上述と同様に4.2Vまで充電し、60℃で20日間保存した後の電圧降下と*

* ガス発生量と容量維持率と容量回復率を示し、表7は3.0Vまで放電させ、60℃で20日間保存した後の電圧降下とガス発生量と容量回復率とを示している。

【0054】

【表6】

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
D3	0	0.12	2.1	64	82
A7	1	0.11	2.0	67	84
A3	2	0.11	2.0	68	84
A8	3	0.11	2.0	68	84
A9	5	0.10	1.9	69	84
E3	0	0.12	2.1	63	81
B7	1	0.11	2.1	66	82
B3	2	0.11	2.1	67	83
B8	3	0.11	2.0	68	84
B9	5	0.10	2.0	68	84

【0055】

※ ※【表7】

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量回復率(%)
D3	0	0.37	1.9	94
A7	1	0.29	1.3	95
A3	2	0.21	1.1	95
A8	3	0.21	1.1	95
A9	5	0.19	1.0	95
E3	0	0.39	2.0	94
B7	1	0.31	1.4	95
B3	2	0.23	1.2	95
B8	3	0.22	1.1	95
B9	5	0.20	1.0	95

【0056】上記表6、7から明らかなように、溶媒中にビニレンカーボネートを添加することによってガス発生が抑制されるとともに、容量維持率および容量回復率が向上することが分かる。

【0057】また、マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ を主正極活物質に用い、 LiCoO_2 との混合正極(混合量20質

量%)を用いた電池で、ビニレンカーボネートの添加量を変化させ、60℃の雰囲気では500mA(1C)の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止し、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させるという充放電サイクル試験を行い、各サイクルでの放電容量を測

定して容量維持率を求めると、図5に示すような結果となった。また、アルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を主正極活物質に用い、 LiCoO_2 との混合正極（混合量20質量%）を用いた電池で、ビニレンカーボネートの添加量を変化させし、60℃での充放電サイクル試験を行い、同様に各サイクルでの放電容量を測定して容量維持率を求めると、図6に示すような結果となった。

【0058】図5および図6から明らかなように、ビニレンカーボネート（VC）を溶媒中に添加することによって、60℃での300サイクル後の容量維持率が向上することが分かる。そして、ビニレンカーボネート（VC）の添加量が全溶媒の質量に対して3%（3質量%）程度になると容量維持率の向上が少なくなることが分かる。

【0059】また、マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ あるいはアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ を主正極活物質に用い、 LiCoO_2 との混合正極（混合量20質量%）を用いた電池で、ビニレンカーボネート（VC）の添加量を変化させ、-10℃の雰囲気中で500mA（1C）の充電電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止し、500mA（1C）の放電電流で放電終了電圧が3.0Vになるまで放電させて放電容量を測定すると図7に示すような結果となった。

【0060】この図7から明らかなように、ビニレンカーボネートの添加量が3%（3質量%）よりも多くなると-10℃での放電特性が低下していることが分かる。これは添加量が増加すると、極板表面のいわゆる抵抗成分が増加するため、適度な膜厚を有する添加量でなければ、逆に単なる被膜増大の効果が強く現れ、放電特性を大きく低下させてしまうためと考えられる。このことから、ビニレンカーボネートの添加量は極板上に生成する被膜の厚みに関係し、ビニレンカーボネートの添加量が増大すると、極板表面に形成される被膜が増大して、放電時の作動電圧が低下し、特に低温や大電流放電での特性が低下するといえることができる。これらの結果から、ビニレンカーボネートの添加量は全溶媒の質量に対して3%（3質量%）以下であることが望ましいといえることができる。

【0061】8. マンガン酸リチウムの置換元素の検討 (1) 鉄置換マンガン酸リチウム

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ で表される鉄置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを下記の表8に示されるような質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合して、上述と同様にして混合正極活物質を作製した後、この混合正極活物質にフッ素

樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して鉄置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板とした。

【0062】(2) コバルト置換マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ で表されるコバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを下記の表8に示されるような質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合して、上述と同様にして混合正極活物質を作製した後、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延してコバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板とした。

【0063】(3) ニッケル置換マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ で表されるニッケル置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを下記の表8に示されるような質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合して、上述と同様にして混合正極活物質を作製した後、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延して鉄置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板とした。

【0064】(4) マグネシウム-コバルト置換マンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ で表されるマグネシウム-コバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを下記の表8に示されるような質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混合して、上述と同様にして混合正極活物質を作製した後、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延してマグネシウム-コバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板とした。

【0065】(5) アルミニウム-コバルト置換マンガン酸リチウム

$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ で表されるアルミニウム-コバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムと、 LiCoO_2 で表されるコバルト酸リチウムとを下記の表8に示されるような質量比となるように混合し、これらに適量の炭素導電剤とグラファイトとを添加・混

合して、上述と同様にして混合正極活物質を作製した後、この混合正極活物質にフッ素樹脂系結着剤を一定の割合で混合して正極合剤とした。ついで、この正極合剤をアルミ箔からなる正極集電体の両面に塗着し、乾燥した後、所定の厚みに圧延してアルミニウム-コバルト置換スピネル型マンガン酸リチウムを用いた正極板とした。

【0066】ついで、これらの各正極板を用いて上述と同様にリチウムイオン電池を作製した後、上述と同様に室温の雰囲気で500mA(1C)の充電電流で4.2*10

*Vまで充電し、4.2V到達後から充電電流が25mA以下となるまで4.2V定電圧充電した後、10分間休止させ、500mA(1C)の放電電流で放電終止電圧が3.0Vになるまで放電させる4.2V-500mA定電流一定電圧充電および500mA定電流放電を行った後、60℃の雰囲気中で20日間保存し、保存後の各電池のガス発生量を測定すると、下記の表8に示すような結果となった。

【0067】

【表8】

正極板の LiCoO ₂ の 混合比	電 解 液	ガ ス 発 生 量 (ml)						
		Mg 置換	Al 置換	Fe 置換	Co 置換	Ni 置換	Mg-Co 置換	Al-Co 置換
0	α	4.8	5.0	8.9	8.7	8.9	5.3	5.5
0.05	α	3.3	3.4	6.3	6.1	6.1	3.9	4.1
0.1	α	1.8	1.9	3.9	3.6	3.8	2.3	2.5
0.2	α	1.1	1.2	2.0	2.0	2.2	1.5	1.6
0.3	α	0.9	1.0	1.7	1.8	1.9	1.2	1.3
1.0	α	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
0	β	8.0	8.3	8.9	8.7	8.8	8.3	8.5
0.05	β	5.7	5.8	6.4	6.1	6.2	5.9	6.0
0.1	β	3.2	3.3	3.8	3.7	3.9	3.3	3.4
0.2	β	1.9	2.0	2.1	2.0	2.1	1.9	2.0
0.3	β	1.6	1.7	1.8	1.7	1.8	1.6	1.7
1.0	β	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

【0068】上記表8から明らかなように、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)で置換を行ったマンガン酸リチウムは、マグネシウム(Mg)あるいはアルミニウム(Al)で置換を行ったマンガン酸リチウムのような効果は得られなかった。これは、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)で置換を行うことによって、マンガン酸リチウムの結晶構造の安定化には大きく効果をもたらしているが、活物質の酸化作用は抑制できないため、電位上昇によるビニレンカーボネート分解と正極活物質の酸化作用によるビニレンカーボネート重合分解が競合して進行し、正極活物質による酸化分解が優先して起こることで負極上への分解被膜の形成が起り難いためと考えられる。

【0069】また、マグネシウム(Mg)とコバルト(Co)の2元素あるいはアルミニウム(Al)とコバルト(Co)の2元素をスピネル型マンガン酸リチウムの結晶格子の一部に置換した活物質を用いた場合にもマグネシウム置換あるいはアルミニウム置換の場合と同様な効果が認められた。したがって、マグネシウム置換あるいはアルミニウム置換が行われていれば、それに加え

て他の元素を置換してもガス発生抑制の程度は異なるものの、同様の効果が期待できるということができる。

【0070】以上のことから、結晶格子の一部をマグネシウム置換あるいはアルミニウム置換を行ったスピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムの混合を行うことによって、充電後保存時のガス発生を低減できることが分かる。また、これに加えて、電解液にビニレンカーボネートを添加することによってマグネシウム置換あるいはアルミニウム置換の作用によって、マンガン酸リチウム系正極を用いた電池でも分解被膜の形成が可能となって、放電後保存時のガス発生を大幅に低減することが可能となる。

【0071】9. 置換元素(MgあるいはAl)の置換量の検討

上述したマグネシウム置換マンガン酸リチウムあるいはアルミニウム置換マンガン酸リチウムは、リチウムとマグネシウムの和とマンガンの原子比((Li+Mg)/Mn)あるいはリチウムとアルミニウムの和とマンガンの原子比((Li+Al)/Mn)が0.587のものをを用いたが、この原子比はマグネシウム置換マンガ

ン酸リチウムあるいはアルミニウム置換マンガン酸リチウムの持つエネルギー密度および60℃でのサイクル特性に密接に関わってくるため、この原子比について検討した。

【0072】まず、マグネシウム置換マンガン酸リチウムのマグネシウムの置換量を変化させて、原子比 $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率を求めると、図8の○印で示すような結果となった。また、アルミニウム置換マンガン酸リチウムのアルミニウムの置換量を変化させて、原子比 $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率を求めると、図9の○印で示すような結果となった。同様の活物質を用いてビニレンカーボネートを2%（全溶媒の質量に対して2質量%）添加した電池で、原子比 $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率を求めると、図8の●印で示すような結果となった。また、原子比 $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率を求めると、図9の●印で示すような結果となった。

【0073】図8および図9から明らかなように、ビニレンカーボネートを2%添加した電池（図8および図9の●印）は、ビニレンカーボネートが無添加の電池（図8および図9の○印）よりも60℃での300サイクル時の容量維持率が向上していることが分かる。これは、ビニレンカーボネートの添加により、電池内部での正極活物質の劣化やマンガンの溶解に起因する電解液や電解質の分解が抑制されたためであると考えられる。

【0074】特に、高温でのマンガン溶解が大きい $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ）比が小さい領域では、負極上にマンガンが析出して表面状態が悪化することを防いでいると考えられるが、マンガン溶解がより大きい領域では、被膜形成量以上に溶解の影響が強く現れ、急激に容量維持率が低下する。これが $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ）比が0.54付近であると考えられる。そして、ビニレンカーボネートの添加量が増加すればより小さい値側にシフトすると考えられるが、ビニレンカーボネートの添加量が増加することによる悪影響も生じるため、 $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ）比は0.54以上になるように設定することが望ましいといえることができる。

【0075】また、原子比に対する単位活物質あたりの正極活物質容量（正極活物質比容量（mAh/g））を測定すると図10に示すような結果となった。図10から明らかなように、 $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ）比が増加するに伴い、正極活物質比容量が低下することが分かる。したがって、図8および図9から判断すると、原子比が大きくなるほど高温時の300サイクル後の容量維持率は大きくなるが、原

子比が0.62以上に大きくなっても、これ以上は60℃での300サイクル後の容量維持率は大きくならなかった。一方、図10から判断すると、原子比が大きくなるにつれて正極活物質比容量は小さくなるため、 $(\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ）比は0.62以下になるように設定することが望ましいといえることができる。結局、以上のことから原子比が $0.54 \leq (\text{Li} + \text{Mg}) / \text{Mn}$ （あるいは $(\text{Li} + \text{Al}) / \text{Mn}$ ） ≤ 0.62 の関係となるような値のものから選択して用いるのが望ましいといえることができる。

【0076】10. 高分子固体電解質電池の作製

上述した例においては、本発明をリチウムイオン電池に適用する例について説明したが、本発明をポリマー電池（高分子固体電解質電池）に適用すれば有効である。特に、ポリマー電池は電解液と比較して粘度が高いため、マンガン酸リチウム単独での使用は含液性の点で大きな問題となってくる。本発明をポリマー電池に適用すれば、正極板の厚みを薄くできるため、この点からも有効である。

【0077】なお、ここでいうポリマーとは、ポリエーテル系固体高分子、ポリカーボネート系固体高分子、ポリアクリロニトリル系固体高分子、およびこれらの二種以上からなる共重合体もしくは架橋した高分子、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のようなフッ素系固体高分子から選択される高分子とリチウム塩と電解液を組み合わせてゲル状にした固体電解質である。

【0078】ついで、ポリマー電池（高分子固体電解質電池）の作製例について説明する。ポリエチレン多孔質体を正極板と負極板とで挟み込んだ後、電池外装体内に挿入する。この電池外装体内に、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量が1000のもの）とエチレンカーボネート（EC）あるいはジエチルカーボネート（DEC）の3：7体積比混合溶媒に、1mol/lとなるように6フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）と所定量のビニレンカーボネート（VC）とを添加した電解液とが体積容量比が1：10の割合となるように混合した。この混合溶液に重合開始剤としてトヘキシルパーオキシビバレートを5000ppm添加したものを3ml注入した後、60℃の温度で3時間加熱して硬化処理して、ポリマー電池を作製した。

【0079】ここで、マグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムLi_{1-x}Mn_{1+x}Mg_{2x}O₄およびアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムLi_{1-x}Mn_{1+x}Al_{2x}O₄を主正極活物質に用い、LiCoO₂との混合正極を用いたポリマー電池で、上述と同様に4.2V充電後60℃で20日間保存した場合の高温保存特性を測定すると、下記の表9に示すような結果となった。また、3.0V放電後60℃で20日間保存した場合の高温保存特性を測定すると、下記の表10に示すような結果となった。

【0080】

* * 【表9】

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量維持率(%)	容量回復率(%)
G	2	0.10	1.9	68	84
H	0	0.14	5.1	62	76
I	2	0.12	4.9	64	80
J	0	0.11	2.0	64	84
K	2	0.10	2.0	67	83
L	0	0.15	5.2	60	75
M	2	0.13	5.0	63	79
N	0	0.11	2.1	64	82

【0081】

※ ※ 【表10】

電池種類	VCの添加量(%)	電圧降下(V)	ガス発生量(ml)	容量回復率(%)
G	2	0.19	1.0	96
H	0	2.91	7.5	94
I	2	1.07	4.3	94
J	0	0.35	1.8	95
K	2	0.20	1.1	96
L	0	3.01	7.7	94
M	2	1.13	4.5	94
N	0	0.36	1.9	95

【0082】上記表9、表10から明らかなように、ポリマー電池においてもリチウムイオン電池と同様にコバルト酸リチウムの添加効果が現れていることが分かる。以上に述べたように、本発明によれば、主正極活物質であるマグネシウム置換スピネル型マンガン酸リチウムあるいはアルミニウム置換スピネル型マンガン酸リチウムに適量のコバルト酸リチウムを混合した正極を用い、電解液中にビニレンカーボネートを適量添加することにより、高温特性・保存特性に優れ、かつ耐過充電特性の良好な非水電解質電池を得ることができる。

【0083】なお、上述した実施の形態においては、メカノフュージョン装置を用いて圧縮・衝撃・剪断作用を起こさせてマンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとを混合させて、マンガン酸リチウムに対してコバルト酸リチウムが電気的に接触した状態となるようにした例について説明したが、マグネシウム置換マンガン酸リチウム（アルミニウム置換マンガン酸リチウム）は無置換のマンガン酸リチウムよりも電子伝導性が優れているため、メカノフュージョン装置を用いることなく、これらの材料をスラリー状態で混合するようによい。

【0084】また、上述した実施の形態において、結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムは原子比が $0.54 \leq (Li + Mg) / Mn$ （あるいは $(Li + Al) / Mn \leq 0.62$ の関係となるような値のものから選択する必要があることについて説明した。この場合、結晶格子の一部がマグネシウムあるいはアルミニウムで置換されたスピネル型マンガン酸リチウムの一般式を $Li_{1-x}Mn_{2-y}M_zO_4$ （但し、MはMgあるいはAl）で表わした場合、 $0.54 \leq (1+X) + Z / (2-Y) \leq 0.62$ で表される。なお、 $0.54 \leq (1+X) + Z / (2-Y) \leq 0.62$ の範囲に規制する場合、 $-0.15 \leq X \leq 0.15$ 、 $Y \leq 0.5$ 、 $0 < Z \leq 0.1$ に規制する必要がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 4.2Vまで充電した後、60℃で20日間保存した場合のコバルト酸リチウムの添加量とガス発生量の関係を示す図である。

【図2】 3.0Vまで放電した後、60℃で20日間保存した場合のコバルト酸リチウムの添加量とガス発生

量の関係を示す図である。

【図3】 ビニレンカーボネートが無添加の電池の3Cでの過充電時間に対する充電電流、電池電圧、電池表面温度の関係を示す図である。

【図4】 ビニレンカーボネートが添加された電池の3Cでの過充電時間に対する充電電流、電池電圧、電池表面温度の関係を示す図である。

【図5】 マグネシウム置換マンガン酸リチウムを主正極活物質とした電池の60℃での充放電サイクルに対する容量維持率の関係を示す図である。

【図6】 アルミニウム置換マンガン酸リチウムを主正極活物質とした電池の60℃での充放電サイクルに対す*

*る容量維持率の関係を示す図である。

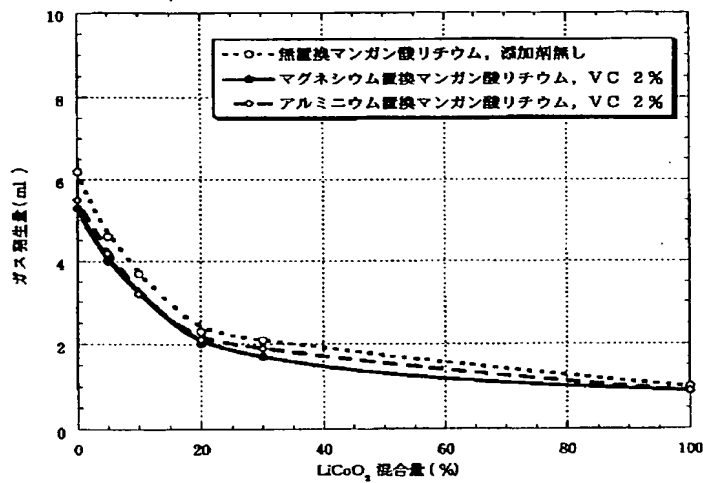
【図7】 ビニレンカーボネートの添加量に対する放電容量の関係を示す図である。

【図8】 原子比 $(\text{Li} + \text{Mg})/\text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率の関係を示す図である。

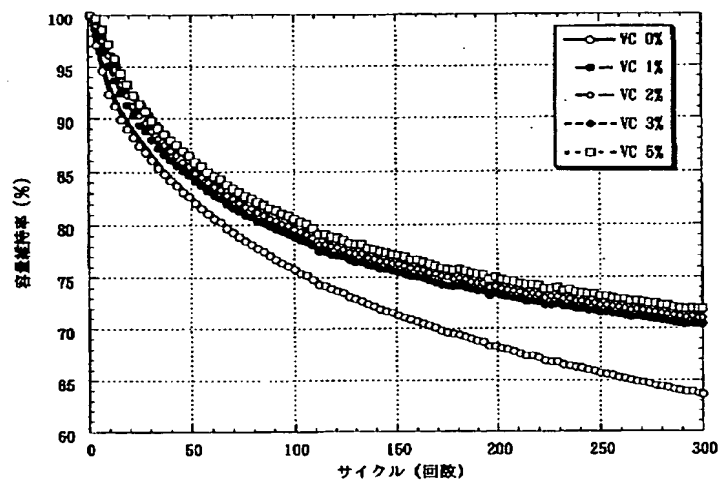
【図9】 原子比 $(\text{Li} + \text{Al})/\text{Mn}$ に対する60℃での300サイクル時の容量維持率の関係を示す図である。

10 【図10】 原子比 $(\text{Li} + \text{M} (\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}))/\text{Mn}$ に対する正極活物質比容量の関係を示す図である。

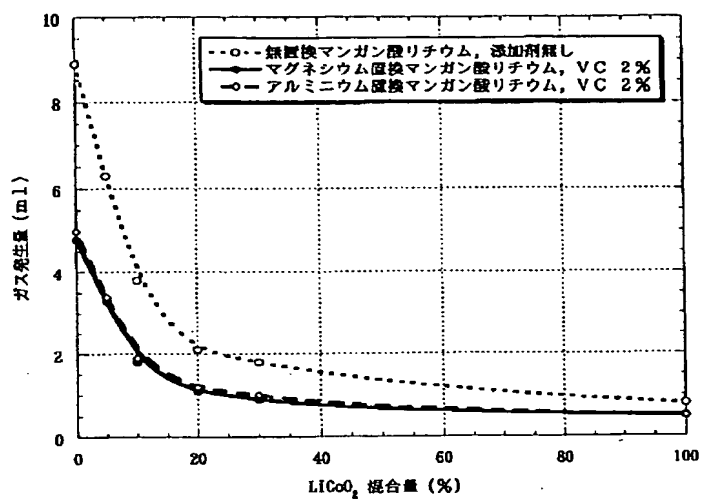
【図1】



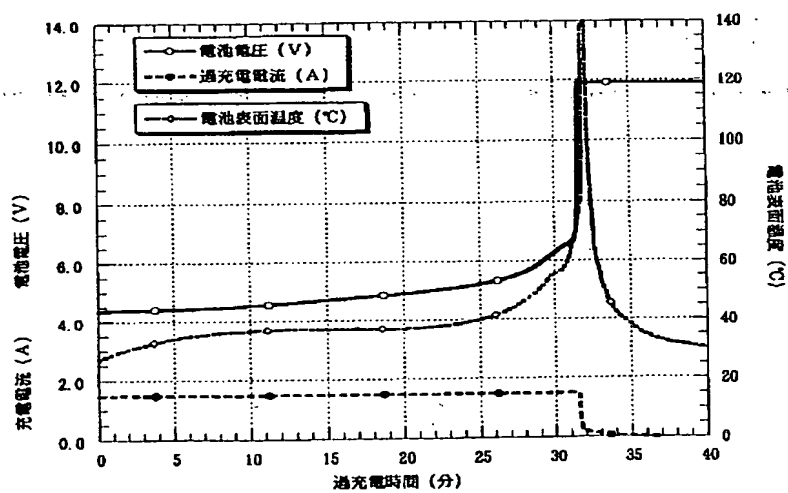
【図5】



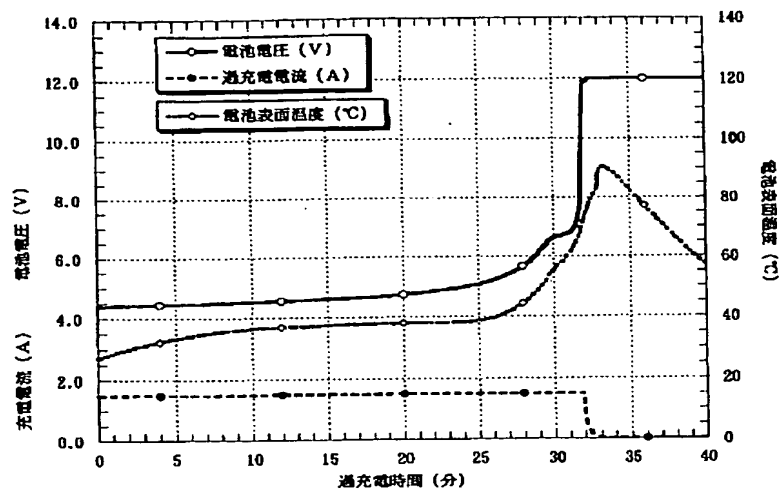
【図2】



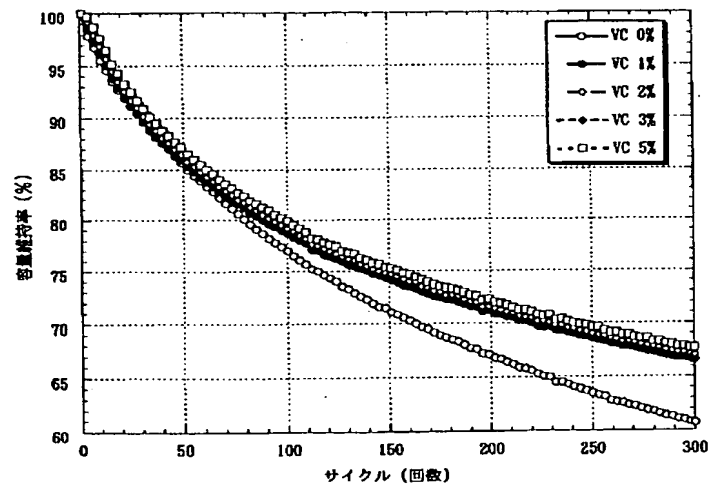
【図3】



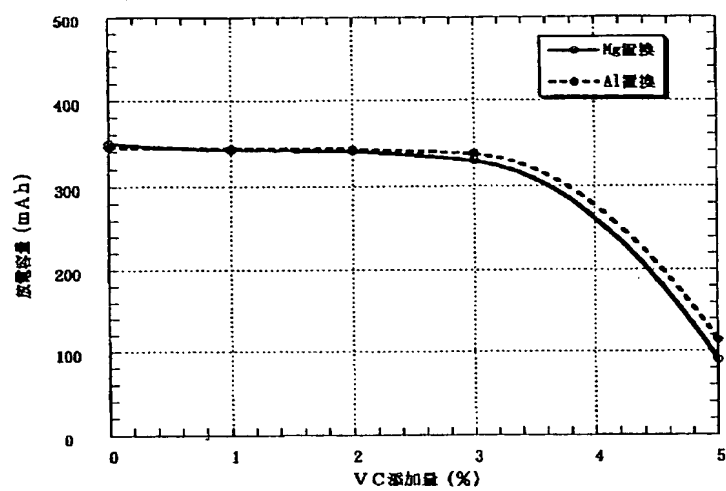
【図4】



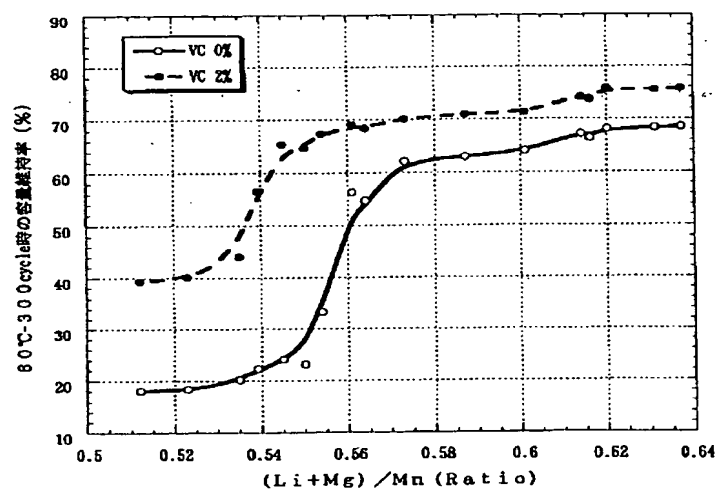
【図6】



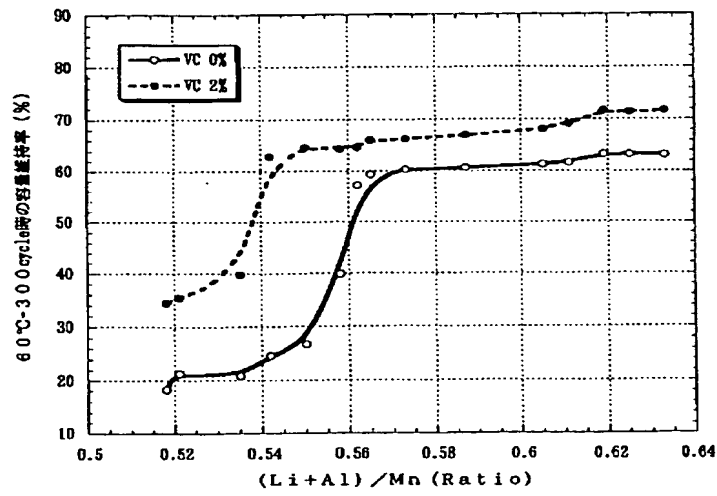
【図7】



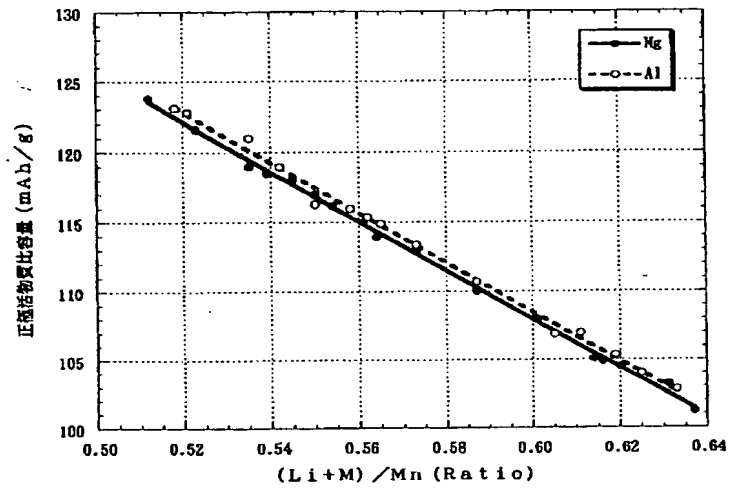
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 生川 訓
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AB02 AC06 AD06
SH003 AA02 AA03 AA10 BB05 BB12
BC06 BD00
SH014 AA01 AA06 EE01
SH029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK03
AL07 AL08 AM03 AM04 AM05
AM06 AM07 AM16 EJ11 HJ01
HJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.